

ÂNGELA SILVA

**Preparação e caracterização de catalisadores baseados em Nióbio para
reações de esterificação de ácidos graxos**

CURITIBA

2016

ÂNGELA SILVA

**Preparação e caracterização de catalisadores baseados em Nióbio para
reações de esterificação de ácidos graxos**

Tese de Doutorado apresentada no
programa de Pós-Graduação em Química,
no Departamento de Química, do Setor de
Ciências Exatas, da Universidade Federal
do Paraná.

Orientadora: Shirley Nakagaki

Coorientador: Alesandro Bail

Colaboradores: Karen Wilson e

Adam F. Lee

CURITIBA

2016

Silva, Ângela

Preparação e caracterização de catalisadores baseados em nióbio para reações de esterificação de ácidos graxos / Ângela Silva. – Curitiba, 2016.

117 f. : il.; tabs.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química

Orientadora: Shirley Nakagaki

Coorientador: Alesandro Bail

Colaboradores: Karen Wilson, Adam F. Lee

Bibliografia: p. 108-116

1. Nióbio. 2. Catálise heterogênea. 2. Esterificação (Química).
I. Nakagaki, Shirley. II. Bail, Alesandro. III. Wilson, Karen. IV. Lee, Adam F. V. Título.

CDD 546

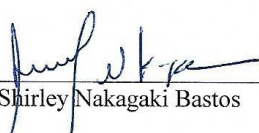
TERMO DE APROVAÇÃO

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES
BASEADOS EM NIÓBIO PARA REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO E
ÁCIDOS GRAXOS**


por

ÂNGELA SILVA


Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química, pela Comissão Examinadora composta por:



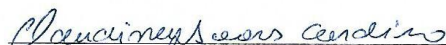
Prof.^a Dr.^a Shirley Nakagaki Bastos
Orientador
Dep. de Química – UFPR



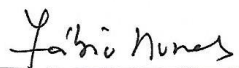
Prof. Dr. Alzir Azevedo Batista
Dep. de Química – UFSCar



Prof. Dr. Roberto de Barros Faria
Instituto de Química – UFRJ



Prof. Dr. Claudiney Soares Cordeiro
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr. Fábio Souza Nunes
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 11 de julho de 2016.

*Aos meus pais
João Orlando &
Neli Silva
com todo meu amor e gratidão!*

Agradecimentos

A Deus por minha vida e a oportunidade de estar nesse mundo me transformando todos os dias.

Aos professores Alzir Azevedo Batista, Claudiney Soares Cordeiro, Fábio de Souza Nunes e Roberto de Barros Faria que compuseram a banca avaliadora, pela disponibilidade e empenho nas contribuições prestadas.

Ao coorientador Alesandro Bail pelo incentivo e orientações.

A todos os professores, técnicos e servidores do Programa de Pós-Graduação em Química da UFPR pelos ensinamentos e serviços prestados.

Ao Deonir e a Rosangela pelas análises de MEV/MET do Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR.

Ao Instituto Federal de Santa Catarina (IFSC), Câmpus Chapecó, pela concessão do afastamento integral por 2,5 anos, os quais foram fundamentais para o aprofundamento dos meus estudos.

Ao Programa de Doutorado Sanduíche no Exterior (PDSE)/ CAPES, pela concessão de bolsa de estudos e outros suportes para eu realizar estágio no European Bioenergy Research Institute (EBRI) - Aston University em Birmingham-UK.

Aos Professores Adam F. Lee e Karen Wilson da Aston University-UK pela ótima recepção e supervisão do estágio de Doutorado Sanduíche no Exterior.

À minha orientadora Prof. Dr. Shirley Nakagaki a quem compartilho a obtenção do título de doutora, pelos ensinamentos, companheirismo e respeito. Uma profissional exemplar, dedicada, produtiva, sensível e humana. A quem atribuo a responsabilidade por minha independência acadêmica e minha formação profissional/pessoal nesses quatro anos de estudo (com muito carinho e respeito, obrigada!).

À minha família, meus pais João Orlando e Neli, que embora tenham tido poucas oportunidades de estudo, tampouco entendimento sobre os temas que venho estudando, são exemplos de educadores, sempre presentes, acompanhando todos os meus desafios.

Ao meu irmão Marcelo, minha cunhada Aline e minha linda afilhada Maria Cecília, por todo apoio e compreensão durante esses anos de estudo.

Ao meu namorado Jardel que vem acompanhando minha trajetória como estudante de Doutorado, sendo muito amoroso e companheiro, fazendo a diferença em dias tão difíceis e cansativos.

Aos todos meus colegas do Laboratório de Bioinorgânica e Catálise da UFPR pelos momentos de convívio e de aprendizado, pela leveza das atividades e as longas jornadas de estudo. Em especial: Ariana, Clóvis, Charles, Danilo, Fernando, Gabriel, Geani, Guilherme, Gui Augusto, João Felipe, Karen Mary, Katia, Kelly, Lucas, Mateus, Mayara, Renaldo, Talita, Taiane, Tailor e Victor.

Aos amigos especiais que o Doutorado me trouxe que levarei para o resto da vida, capazes de transitar do “mundo real” para a vida mais leve e feliz: Ariana, Fabio Caetano, Gabriel, Kelly, Lee, Vannia e Vânia RF.

À Ana Carolina Cons Bacila que me apresentou, com muita paciência, a metodologia a ser desenvolvida no projeto de Doutorado, sempre prestativa e competente.

Ao João Felipe Stival e a Karen Mary Montovani pela ajuda com gráficos e figuras.

Aos meus amigos Lee Durndell e Vannia Cristina dos Santos pelo companheirismo e carinho durante o tempo que morei no Reino Unido, tempo no qual fortalecemos laços de trabalho e de amizade.

Aos meus colegas do IFSC, que souberam compreender minhas ausências, além do companheirismo. Em especial: Adriano, Ana, Andreia, Alan, Alencar, Carol, Elza,

Emy, Elâine, Eleandra, Eliane, Érica, Fabio, Fernando, Gisela, Ilca, Jacson, Jaqueline, Marcelo, Melissa (Tininha), Leusa, Liane, Luciane, Saionara e Sandra.

In memoriam de Joni Coser, meu amigo e colega do IFSC, que partiu muito jovem, de quem eu guardo ótimas lembranças, sem contar que ele foi um grande incentivador dos meus estudos e também da realização do intercâmbio no exterior.

Aos estudantes do IFSC que me inspiraram a aprofundar meus estudos no Doutorado no campo das Energias Renováveis e Meio Ambiente.

*“Todo caminho da gente é resvaloso. Mas também, cair não prejudica demais.
A gente levanta, a gente sobe, a gente volta! O correr da vida embrulha tudo,
a vida é assim: esquenta e esfria, aperta e daí afrouxa,
sossega e depois desinquieta.
O que ela quer da gente é coragem.
Ser capaz de ficar alegre e mais alegre no meio da alegria,
e ainda mais alegre no meio da tristeza...”*

(Grande Sertão: Veredas por João Guimarães Rosa)

Sumário

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Contextualização	1
1.2 Sílica amorfa: processo Sol-gel	13
1.3 Sílica mesoporosa: SBA-15	16
1.4 Nanopartículas metálicas.....	22
1.5 Nióbio e sua química	25
2. OBJETIVOS.....	29
2.1 Objetivo Geral:.....	29
2.2 Objetivos Específicos:.....	29
3. MATERIAL E MÉTODOS	31
3.1 Materiais	31
3.2 Equipamentos utilizados e metodologia de preparação das amostras para análises.....	31
3.3 Metodologia	36
3.3.1 Processo de heterogenização de espécies de Nb em sílica amorfa obtida pelo processo sol-gel hidrolítico ácido ($\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$)	36
3.3.2 Processo de heterogenização de espécies de Nb em sílica mesoporosa do tipo SBA-15 (SBA-15 Nb)	37
3.3.4 Preparação de nanopartículas de óxido nióbio (Nb_2O_5)	39
3.3.5 Reações de esterificação do ácido láurico com metanol.....	40
3.3.6 Reações de esterificação do ácido propiônico com metanol.....	41
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1 Processo de heterogenização de espécies de Nb em sílica amorfa obtida via processo sol-gel hidrolítico ácido ($\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$)	43
4.2 Processo de heterogenização de espécies de Nb em sílica mesoporosa do tipo SBA-15 (SBA-15Nbxy)	57
4.3 Preparação de nanopartículas de óxido nióbio (Nb_2O_5)	93
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS	106
6. REFERÊNCIAS.....	108
7. ANEXO.....	117

ABREVIATURAS UTILIZADAS

ANP = Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

B.E.T. = Método B.E.T. proposto por Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett e Eduard Teller (Brunauer-Emmett-Teller)

B.J.H. = Método B.J.H. proposto por Elliot P. Barret, Leslie G. Joyner, Paul P. Halenda

B/L= Razão Brönsted-Lewis

Cat. = catalisador

CNPE = Conselho Nacional de Política Energética

CTAB = Brometo de cetiltrimetilamônio

CG = cromatografia gasosa

DRX = difratometria de raios X

DRIFTS = espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier por refletância difusa

DRUV VIS = espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e visível por refletância difusa

EBRI = European Bioenergy Research Institute

EPR = ressonância paramagnética nuclear

FTIR = espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier

h = hora

IUPAC = International Union of Pure and Applied Chemistry

JCPDS = Joint Committee on Powder Diffraction Standards

m/m = relação massa/massa

MET= microscopia eletrônica de transmissão

MEV = microscopia eletrônica de varredura

Min. = minuto

MS41 = Mobil Composition of Matters

P.A. = para análise

SBA-15 = Santa Barbara Amorphous - 15

TAG = triacilgliceról(is)

TEOS = tetraetilortossilicato

TPD = dessorção com temperatura programada

TMOS = tetrametilortossilicato

TGA = análise termogravimétrica

XPS = espectroscopia fotoeletrônica de raios X

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Representação esquemática do mecanismo de reação para a esterificação de ácidos graxos.	p. 5
Figura 2.	Representação da reação de transesterificação de triacilgliceróis.	p. 6
Figura 3.	Catalisadores ácidos e básicos mais empregados na produção de biodiesel a partir da reação de transesterificação.	p. 9
Figura 4.	Representação da acidez de Brönsted-Lowry centrada no suporte de sílica e acidez de Lewis no centro metálico.	p.12
Figura 5.	Representação das etapas de reação do processo sol-gel hidrolítico ácido.	p. 14
Figura 6.	Representação esquemática da classificação de materiais nanoporosos.	p. 17
Figura 7.	Família dos materiais M41S incluindo MCM-41 (a) MCM-48 (b) e MCM-50 (c).	p. 17
Figura 8.	Representação da formação de estrutura mesoporosa.	p. 19
Figura 9.	Localização do Nb na Tabela Periódica.	p. 26
Figura 10.	Ilustração do experimento de adsorção da <i>n</i> -butilamina nos sólidos catalíticos.	p. 35
Figura 11.	Fluxograma do preparo do sólido $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$.	p. 37
Figura 12.	Fluxograma das etapas de preparação da SBA-15.	p. 38
Figura 13.	Sólidos resultantes do processo de impregnação aquosa (SBA-15Nb)	p. 38
Figura 14.	Fluxograma das etapas de preparação das nanopartículas de Nb_2O_5 .	p. 40
Figura 15.	Reator em aço inoxidável (esquerda) e o vaso de teflon (direita) utilizados para reação de esterificação do láurico em metanol.	p. 41
Figura 16.	Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 do sólido $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$.	p. 44
Figura 17.	Difratograma de raios X do sólido $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$.	p. 45

Figura 18.	Espectro de DR UVVIS do sólido $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$.	p. 46
Figura 19.	Espectros de XPS das regiões Si 2p (a), O (1s) e Nb 3d (C).	p. 47
Figura 20.	Espectro de FTIR do sólido $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$.	p. 49
Figura 21.	Imagens de microscopia eletrônica de varredura do do sólido $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ em diferentes magnificações.	p. 50
Figura 22.	Espectro de FTIR do sólido $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$.	p. 51
Figura 23.	Curva termogravimétrica do sólido $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ com moléculas de <i>n</i> -butilamina adsorvidas.	p. 52
Figura 24.	Resultados da reação de esterificação do ácido láurico por metanol utilizando o sólido $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ como catalisador.	p. 54
Figura 25.	Estudo da reutilização do sólido $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ em três ciclos catalíticos.	p. 56
Figura 26.	Isotermas de adsorção/dessorção de N_2 dos sólidos SBA-15Nb2-32 nas temperaturas de calcinação 500 (a), 600 (b) e 800 °C (c).	p. 59
Figura 27.	Área superficial (B.E.T.) para sólidos SBA-15Nb2-32 nas temperaturas de calcinação 500, 600 e 800 °C.	p. 60
Figura 28.	Difratograma de DRX em baixo ângulo para a SBA-15.	p. 62
Figura 29.	Difratograma de DRX na região de baixo ângulo SBA-152-32 nas temperaturas de calcinação 500 (a), 600 (b) e 800 °C (c).	p. 63
Figura 30.	Padrão de difração da SBA-15, SBA-15Nb2-32 calcinadas nas temperaturas de 500 (a), 600 (b) e 800 °C (c) e Nb_2O_5 (comercial). Fases do Nb_2O_5 : pseudohexagonal (fase TT■), ortorrômbica (fase T■) e monoclinica (fase α ●).	p. 66
Figura 31.	Padrão de difração da SBA-15, SBA-15Nb32 (% m/m) calcinada nas temperaturas de 500, 600 e 800 °C e Nb_2O_5 (comercial) em $2\theta = 22,5$ (destacada em vermelho).	p. 67
Figura 32	Espectros de DR UVVIS da SBA-15, SBA-15Nb2-32	p. 70

calcina nas temperaturas de calcinação 500 (a), 600 (b) e 800 °C (c) e Nb₂O₅ (comercial).

- Figura 33.** Espectros de XPS dos sólidos SBA-15Nb₂-32 p. 72
calcina nas temperaturas de 500 (a), 600 (b) e 800 °C (c).
- Figura 34.** Evolução da densidade superficial de Nb (átomos/nm²) p. 75
em função da concentração de Nb e da temperatura de calcinação para as séries de sólidos SBA-15Nb₂-32.
- Figura 35.** Imagens de MEV para a sílica SBA-15 (pura) obtidas p. 76
em diferentes magnificações.
- Figura 36.** Imagens de MEV para as amostras de SBA-15Nb₂-32 p. 77
e calcina a 500 °C. SBA-15Nb₂ (a), SBA-15Nb₈ (b), SBA-15Nb₁₆ (c) e SBA-15Nb₃₂ (d).
- Figura 37.** Imagens de MEV para as amostras de SBA-15Nb₂-32 p. 78
e calcina a 600 °C. SBA-15Nb₂ (a), SBA-15Nb₈ (b), SBA-15Nb₁₆ (c) e SBA-15Nb₃₂ (d).
- Figura 38.** Imagens de MEV para as amostras de SBA-15Nb₂-32 p. 79
e calcina a 800 °C. SBA-15Nb₂ (a), SBA-15Nb₈ (b), SBA-15Nb₁₆ (c) e SBA-15Nb₃₂ (d).
- Figura 39.** Imagens de MET para as amostras de SBA-15 (a) p. 80
visão da morfologia, (b) vista longo do eixo (001) – hexágono vermelho e paralelo ao eixo (010) – quadrado vermelho.
- Figura 40.** Imagens de MET para as amostras de SBA-15Nb₂-32 p. 81
e calcina a 500 °C. SBA-15Nb₂ (a), SBA-15Nb₈ (b), SBA-15Nb₁₆(c) e SBA-15Nb₃₂ (d).
- Figura 41.** Imagens de MET para as amostras de SBA-15Nb₂ p. 82
tratada a 500 °C (b) e SBA-15Nb₂ tratada a 500 °C em análise de TEM em campo claro (c) e campo escuro (d).
- Figura 42.** Espectros de DRIFTS com piridina das amostras de p. 84
SBA-15Nb₂-32 nas temperaturas de 500 (a), 600 (b) e

800 °C (c).

- Figura 43.** Correlação entre a concentração de Nb para as p. 86 amostras de SBA-15Nb2 a SBA-15Nb32 e a razão B/L nas temperaturas de 500, 600 e 800 °C
- Figura 44.** Valores de conversão em mmol da reação de p. 88 esterificação do ácido propiônico em metanol pelos sólidos SBA-15Nb2-32 nas temperaturas de 500 (a), 600 (b) e 800 (c) °C.
- Figura 45.** Dependência entre velocidade inicial de reação e a p. 90 concentração de Nb para os catalisadores testados, SBA-15Nb2-32 calcinados a 500 (a), 600 (b) e 800 °C (c).
- Figura 46.** Correlação entre velocidade inicial de reação, p. 91 concentração de Nb e a razão B/L para os catalisadores SBA-15Nb2 calcinados a 500, 600 e 800 °C.
- Figura 47.** Estudo da reutilização do catalisador SBA-15Nb2-500 p.92 na reação de esterificação do ácido propiônico por metanol. Condições de reação: 10 mmol de ácido propiônico, 120 °C, 25 mL de metanol (razão molar álcool/ácido = 15), 50 mg de catalisador, por 6h.
- Figura 48.** Espectro de FTIR das nanopartículas de Nb₂O₅ p. 94 preparadas.
- Figura 49.** Isoterma de adsorção/dessorção de N₂ para p. 95 nanopartículas de Nb₂O₅ preparadas.
- Figura 50.** Difratoograma de raios X das nanopartículas de Nb₂O₅ p. 96 preparadas.
- Figura 51.** Imagens de MEV para o sólido Nb₂O₅, em (a) sinais p. 97 relativos aos elétrons retroespalhados (BSE) e em (b) sinais oriundos de elétrons secundários (ES).
- Figura 52.** Imagens de MET para o sólido Nb₂O₅, em (a) p. 99 magnitude de 500 nm, magnitude de 500 nm em campo escuro (b) e magnitude de 50 nm (c).

- Figura 53.** Espectro de DRIFTS com piridina adsorvida para o sólido Nb_2O_5 . p. 100
- Figura 54** Perfil de dessorção de amônia com temperatura programada (TPD) para o sólido Nb_2O_5 (representado pela linha azul). p. 102
- Figura 55.** Espectro de XPS para a região de Nb 3d. p. 102
- Figura 56.** Resultado de conversão (%) para a reação de esterificação do ácido propiônico em metanol utilizando como catalisador as nanopartículas de Nb_2O_5 . Condições de reação: ácido propiônico (10 mmol); metanol - razão molar 30:1 em relação ao ácido; 50 mg de catalisador; 0,5 mmol de dihexiléter (padrão interno); $T = 60\text{ }^\circ\text{C}$; sob refluxo. p. 102
- Figura 57.** Estudo da reutilização do sólido Nb_2O_5 em dois ciclos catalíticos. Condições foram adotadas: 10 mmol de ácido propiônico, razão ácido:álcool (1:6); concentração mássica de catalisador (5%); temperatura ($120\text{ }^\circ\text{C}$) e tempo (6 h). p. 103
- Figura 58.** Difrátograma de raios X das nanopartículas de Nb_2O_5 . p. 104
- Figura 59.** Imagem de MET para o sólido Nb_2O_5 , em magnitude de 100 nm, campo claro (a) e campo escuro (b). p. 105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.	Benefícios do uso de biocombustíveis.	p. 2
Tabela 2.	Percentual das matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel por região em janeiro de 2016.	p. 4
Tabela 3.	Resultados da produção de biodiesel via catálise enzimática em reação de transesterificação de óleos vegetais.	p. 8
Tabela 4.	Classificação do surfactante em dependência da carga	p. 19
Tabela 5	Alguns dos resultados divulgados na literatura envolvendo a catálise heterogênea na síntese do biodiesel.	p. 24
Tabela 6.	Alguns dos resultados divulgados na literatura envolvendo derivados de Nb em reações de esterificação/transesterificação.	p. 28
Tabela 7	Reagentes e solventes empregados.	p. 31
Tabela 8	Equipamentos utilizados.	p. 32
Tabela 9	Resultado de análise textural do sólido $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ preparado.	p. 43
Tabela 10	Atribuição das principais bandas observadas no espectro de FTIR do sólido $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$.	p. 49
Tabela 11.	Concentração dos sítios ácidos por estágio de dessorção para o sólido $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$.	p. 53
Tabela 12.	Parâmetros texturais/estruturais para o sólido SBA-15Nb2-32 nas temperaturas de calcinação de 500, 600 e 800 °C.	p. 61
Tabela 13.	Diâmetros das partículas calculados pela equação de Scherrer para os diferentes sólidos preparados e baseados nos picos de difração apresentados na Figura 30.	p. 68
Tabela 14.	Valores de concentração em massa dos catalisadores preparados SBA-15Nbx, onde x = Nb% de 2-32, adquiridos por meio da técnica de XPS.	p. 73
Tabela 15.	Razões dos sítios ácidos de Brønsted/Lewis (B/L)	p. 85

calculados para os sólidos preparados baseando-se na análise de DRIFTS após adsorção com piridina ($B_{\text{área}}=1550\text{ cm}^{-1}$, $L_{\text{área}}=1610\text{ cm}^{-1}$).

RESUMO

Sólidos baseados em nióbio foram preparados e caracterizados para reações de esterificação de ácidos graxos em metanol. Diferentes metodologias de preparação conduziram a três grupos de materiais de interesse catalítico. A primeira metodologia baseou-se no processo sol-gel hidrolítico ácido, inserindo-se espécies de nióbio *in situ* durante o percurso da reação de hidrólise e condensação, resultando no sólido $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$. A segunda foi baseada na preparação da sílica mesoporosa do tipo SBA-15 pelo método hidrotérmico, na sequência, por meio de impregnação em meio aquoso, houve a incorporação de nióbio, resultando nos sólidos SBA-15Nb_xy (x = concentração mássica de Nb; y = temperatura de calcinação). Por fim, a preparação de nanopartículas de Nb_2O_5 por meio do método hidrotérmico em condições brandas de reação. Os sólidos foram caracterizados por diferentes técnicas, como por exemplo, difratometria de raios X (DRX), adsorção/dessorção de N_2 , espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS). A força e a distribuição dos sítios ácidos dos catalisadores foram avaliadas a partir do processo de adsorção-dessorção de moléculas sonda (*n*-butilamina e piridina) com monitoramento por espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)/espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier com refletância difusa (DRIFTS)/ termogravimetria (TGA). Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram geradas, auxiliando na elucidação da morfologia dos sólidos. Os resultados catalíticos para o conjunto de sólidos estudados revelaram alta conversão dos ácidos graxos, acima de 90%, os sólidos também se mostraram estáveis por mais de um ciclo de reação. A contribuição da acidez de Brønsted-Lewis mostrou-se determinante nas reações de esterificação, assim como, as propriedades estruturais e morfológicas observadas nos sólidos, configurando-se como potenciais catalisadores para produção de biodiesel.

PALAVRAS-CHAVE: nióbio; catálise heterogênea; esterificação; sílica, nanopartículas; biodiesel.

ABSTRACT

Solids based on niobium were prepared, characterized and used as catalyst for fatty acids esterification reactions with methanol. Different methods of preparation lead to three groups of catalytic materials. The first method was based on the preparation of silica by the hydrolytic acid sol-gel process. In this methodology niobium species were dispersed *in situ*, during the process of hydrolysis and condensation reaction of silica preparation, resulting in the solid named by $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$. The second methodology was based on the preparation of mesoporous silica, SBA-15 type, by hydrothermal method, following by wet impregnation of niobium species, resulting in the solid named by SBA-15Nbxy (x = niobium loading (wt.%); y = calcination temperature). Finally, Nb_2O_5 nanoparticles were prepared by hydrothermal method under mild reactions conditions. All the solids were characterized by different techniques, such as X-ray diffraction (XRD), N_2 adsorption/desorption, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). The acid sites strength and distribution were evaluated from the adsorption-desorption probe molecules (*n*-butylamine and pyridine) monitoring by Fourier transformed infrared spectroscopy and Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform (DRIFTS). Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) images were generated to help elucidate the solids morphology. The catalytic results presented by the solid studied showed high conversion of the fatty acids for the ester, above 90%. The solids were also stable for more than one reaction cycle. The contribution of Brönsted-Lewis acidity proved decisive in esterification reactions, as well as, the structural and morphological properties, configured as potential catalysts for biodiesel production.

KEYWORDS: niobium; heterogeneous catalysis; esterification; silica; nanoparticles; biodiesel.

1. INTRODUÇÃO

1.1 Contextualização

A catálise apresenta uma rica história relacionada à eficiência energética, e transformações moleculares seletivas; dividindo-se, principalmente, em cinco períodos históricos [1].

O primeiro deles, remonta os primórdios da civilização, envolvendo os processos de fermentação alcoólica, consistindo principalmente em observações isoladas, sem a preocupação com a explicação dos fenômenos. Este período é finalizado, quando em 1835, Jöns Jacob Berzelius investiga e sistematiza suas observações e as classifica como processos catalíticos [2-4].

O segundo período foi caracterizado pelo desenvolvimento sistemático da pesquisa e desenvolvimento da catálise. Durante este período desencadeou-se um processo em que a ciência catalítica passa a ser aplicada na maioria dos processos químicos, por meio da implementação em processos industriais, representando ganho do ponto de vista financeiro e da economia de energia. O responsável por esta nova percepção da catálise foi Wilhelm Ostwald que escreveu: “provavelmente não haja uma reação química que não seja influenciada cataliticamente” [4,5].

O final do século XIX marcou o terceiro período do desenvolvimento da catálise, quando ocorreu um aumento substancial da pesquisa acadêmica em compasso com as aplicações industriais. Esse período foi marcado também pela aplicação de processos catalíticos durante a 1ª Guerra Mundial, quando a demanda por explosivos baseados em ácido nítrico atingiu dimensões gigantes [1-4].

O quarto período foi marcado pelo final da 1ª Guerra Mundial, quando a demanda por explosivos diminuiu e a produção industrial foi transferida pela produção de combustíveis sintéticos e novos processos como, por exemplo, o processo Fisher-Tropsch. O processo catalítico mais importante deste período foi o desenvolvimento de fluídos catalíticos para craqueamento, sendo atualmente ainda muito empregados [1-4].

Delimitou-se os anos 1970 como o quinto período do desenvolvimento da catálise, caracterizado pela forte participação nos processos industriais petrolíferos para manufatura de polímeros sintéticos, influenciando o crescimento da indústria automobilística. Durante esse período iniciaram-se também os debates sobre impactos da indústria sobre o meio ambiente, abrindo espaço à catálise no âmbito

dos processos sustentáveis e a inclusão da catálise entre os princípios da Química Verde [6-8].

Desde então, mais de 90% dos processos químicos industriais fazem uso de algum tipo de catalisador, assim como, 20% do total de todos os processos industriais, como por exemplo: a produção de polímeros, plásticos, produtos farmacêuticos, eletrônicos, automóveis, alimentos, insumos agrícolas, combustíveis, dentre outros [9-11].

Diante dos desafios para os processos catalíticos nos próximos tempos, encontra-se a aplicações desses processos em sistemas sustentáveis e voltados para a produção de energia a partir de fontes renováveis, potencializando o uso dos mais diversos tipos de catalisadores. Desse modo, a catálise é considerada fundamental na melhoria do aproveitamento de matérias-primas renováveis, geração de energia e meio ambiente [10].

Uma das demandas urgentes da atualidade está centrada na diminuição das fontes de combustíveis de origem fóssil, assim como, a emissão desenfreada de gases que contribuem para o aumento do efeito estufa, portanto tem-se investido no desenvolvimento de novos combustíveis provenientes de materiais renováveis – os biocombustíveis [12-15].

A Tabela 1 mostra algumas das principais vantagens do uso de biocombustíveis.

Tabela 1. Benefícios do uso de biocombustíveis [15].

Impactos ambientais	Segurança energética	Impactos econômicos
- redução dos gases que contribuem para o aumento do efeito estufa;	- distribuição regionalizada;	- sustentável;
- redução da poluição ambiental;	- redução do uso de combustíveis fósseis;	- aumento e geração de empregos – meio rural;
- eficiência energética;	- redução da dependência energética/importação de petróleo;	- aumento da economia agrícola;
- renovável		-desenvolvimento agrícola, etc.
- biodegradável;		
- ciclo do carbono – neutro, etc.	- diversidade de combustíveis, etc.	

Dentre os biocombustíveis em desenvolvimento destaca-se o biodiesel, um combustível que tem sido introduzido na matriz energética de vários países, contribuindo para diminuição da poluição atmosférica.

No Brasil, o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) estabeleceu que a partir de 2010 todo o óleo diesel comercializado no país deveria ser misturado a 5% de biodiesel (B5) sob a fiscalização da Agência Nacional do Petróleo (ANP), causando um aumento pela demanda do produto, levando portanto ao aumento da produção de biodiesel no país [16,17]. Em 2015 essa quantidade de biodiesel já alcançou 7% estando previsto para março de 2017 a inserção de 8% [18,19].

Esse cenário de uso de biodiesel fez do Brasil um dos maiores produtores de biodiesel do mundo, contando atualmente com mais de 50 plantas produtoras autorizadas pela Agência Nacional do Petróleo (ANP) para operação no país, correspondendo a uma capacidade total autorizada de 20.310,11 m³/dia [17].

Dentre as razões para tal cenário destacam-se a diversidade de matérias-primas produtoras de óleo/gordura, a vasta quantidade de terras férteis, tecnologias agrícolas consolidadas e as condições climáticas para a produção de diversas espécies de oleaginosas, por exemplo [17,19].

Um combustível seguro, renovável, não-tóxico, biodegradável e muito menos agressivo ao meio ambiente, essas características têm sido atribuídas ao biodiesel quando comparado ao combustível convencional fóssil [20,21].

O biodiesel é, portanto, um bom substituto do diesel do petróleo podendo ser obtido a partir de óleos vegetais, gorduras de origem animal, ácidos graxos ou ainda, por meio do uso de materiais graxos residuais oriundos da cocção de alimentos [20,21]. A utilização de matéria-prima residual proporciona vantagens adicionais frente à produção de biodiesel, pois aproveita-se um material que poderia contaminar o meio ambiente e também possibilita a redução dos custos da produção deste biocombustível, atualmente estimados na ordem de 75% [18,19]. A Tabela 2 mostra o perfil das matérias-primas para produção de biodiesel nas diferentes regiões do Brasil, destacando a soja como a principal matéria-prima, seguido da gordura bovina [17].

Tabela 2. Percentual das matérias-primas utilizadas para produção de biodiesel por região em janeiro de 2016 [17].

Matéria-prima	Região				
	Norte	Nordeste	Centro-Oeste	Sudeste	Sul
Óleo de soja	17,55%	70,80%	83,85%	43,61%	66,92%
Gordura bovina	0,91%	16,71%	11,34%	47,24%	28,73%
Óleo de algodão	-	12,37%	2,83%	0,21%	-
Outros materiais graxos	81,47%	-	0,75%	1,57%	1,11%
Óleo de fritura usado	0,07%	0,05%	0,14%	7,10%	0,18%
Gordura de porco	-	-	0,07%	-	3,07%
Gordura de frango	-	-	-	0,28%	-
Óleo de palma/dendê	-	-	1,01%	-	-

O percentual de matéria-prima apresentado na Tabela 2 se refere ao total de matéria-prima processada e foi extraído do Sistema de Movimentação de Produtos da ANP em 02/03/2016. Até a referida data, nem todas as empresas haviam encaminhado os dados de matéria-prima utilizada para produção de biodiesel [17].

Quimicamente, o biodiesel é definido como ésteres alquílicos de ácidos graxos derivados de lipídeos de ocorrência natural e pode ser produzido, juntamente com o glicerol, por meio da reação de triacilgliceróis, comumente com metanol ou etanol, na presença de um catalisador ácido ou básico [20,21].

Embora essa tenha sido a definição mais amplamente aceita desde os primeiros trabalhos relacionados com o tema, alguns autores preferem generalizar o termo e associá-lo a qualquer tipo de ação que promova a substituição do diesel na matriz energética mundial, como nos casos do uso de: (a) óleos vegetais *in natura* quer puro ou em mistura; (b) bio-óleos, produzidos pelo craqueamento catalítico de óleos vegetais (pirólise) e (c) microemulsões, que envolvem a injeção simultânea de dois ou mais combustíveis, geralmente imiscíveis, na câmara de combustão de motores do ciclo diesel [19,22-24].

Atualmente, são descritas na literatura, três rotas principais para a produção do biodiesel, minimizando a viscosidade dos óleos vegetais e das gorduras, melhorando as propriedades do material para ser utilizado como combustível. As três possíveis rotas empregadas para produção de biodiesel, mais comuns são: a esterificação, a transesterificação e os chamados processos híbridos [19-21].

A reação de esterificação de ácidos graxos (Figura 1) consiste na reação envolvendo um ácido graxo com um álcool de cadeia curta, produzindo ésteres, esse tipo de reação pode ser catalisada por ácidos [20]. A principal vantagem desse processo é o aproveitamento de óleos residuais de baixo valor agregado, como por exemplo, os resíduos do refino do óleo de palma [19,21,25].

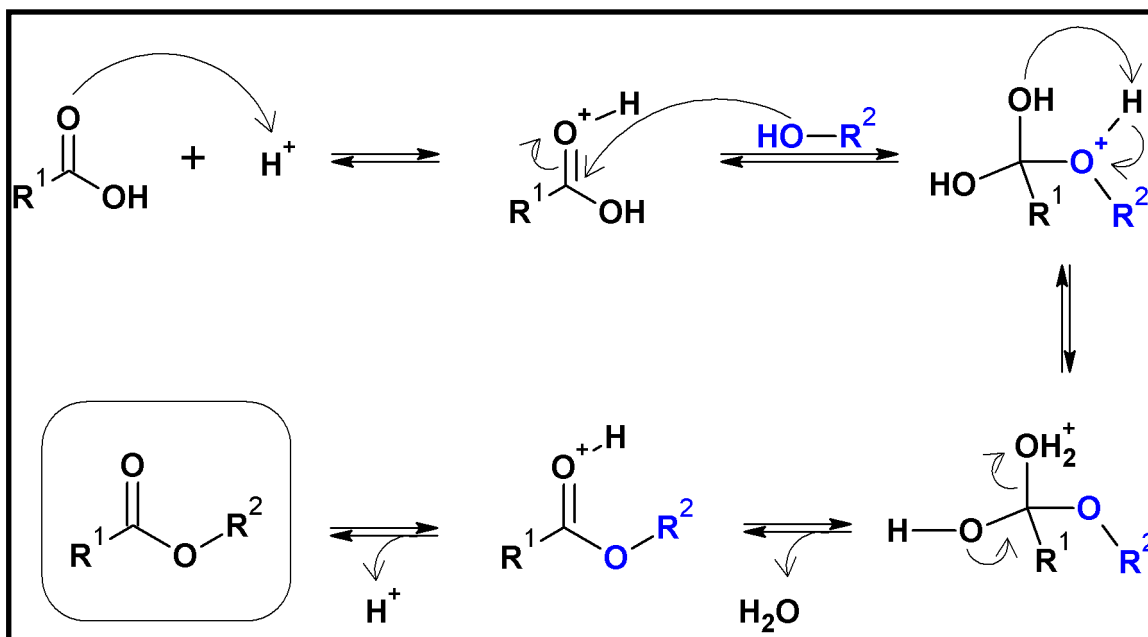


Figura 1. Representação do mecanismo de reação para a esterificação de ácidos graxos.

Segundo o mecanismo de reação apresentado na Figura 1, os catalisadores ácidos, em meio homogêneo ou heterogêneo são capazes de protonar o grupamento carbonila do ácido graxo, levando a formação do éster [19,21].

Outra forma de aproveitamento de materiais graxos alternativos para a produção de biocombustíveis é aquela que combina mais de um processo. Esta mistura de processos inclui: a) a esterificação seguida de transesterificação; b) a esterificação simultânea à transesterificação e c) a hidrólise seguida de esterificação (hidroesterificação). Essas rotas de síntese do biodiesel levam aos chamados processos híbridos [19].

A transesterificação de óleos vegetais e gordura animal é o método mais comumente empregado para a produção do biodiesel caracterizando-se como uma reação química reversível, tanto em meio homogêneo quanto heterogêneo. Esta reação química também é conhecida por alcoólise chegando-se ao produto

denominado biodiesel, que significa a mistura de ésteres alquílicos de óleos vegetais e gordura animal [20,21].

Estes ésteres, normalmente são os metílicos, devido a grande reatividade do metanol, um álcool de cadeia curta, de baixo custo [20,21]. As rotas com emprego de etanol têm sido intensivamente estudadas no Brasil por prover de uma fonte de energia renovável, contribuindo nas questões ambientais, além de possuir um preço mais vantajoso.

A estequiometria da reação de transesterificação requer 3 mol do álcool, comumente o metanol e 1 mol do triacilglicerol dando origem a 3 mol de ésteres alquílicos (biodiesel) e 1 mol de glicerol (Figura 2). Geralmente um excesso de álcool é utilizado para levar à formação dos produtos. Destacam-se ainda outros fatores que podem alterar o equilíbrio da reação, como por exemplo: a) razão molar dos reagentes; b) temperatura da reação (deve permanecer na faixa de 60-80 °C e c) a concentração do catalisador [20,21].

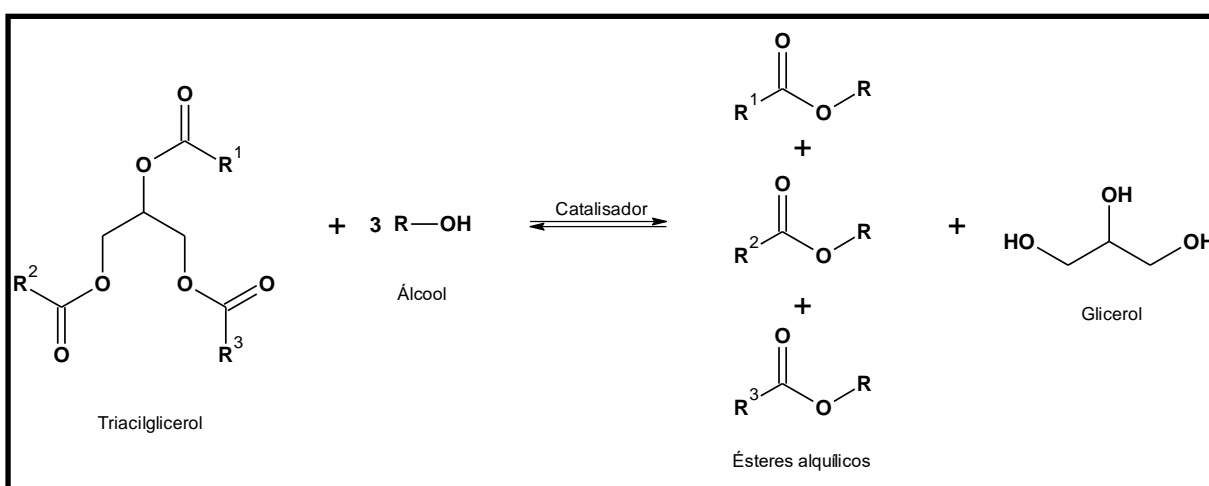


Figura 2. Representação da reação de transesterificação de triacilgliceróis.

A reação de transesterificação ocorre em uma sequência de três etapas consecutivas e reversíveis, tendo como intermediários os mono e os diacilgliceróis. A reação global de transesterificação tem como produto principal, o biodiesel, e também, o glicerol, um co-produto da reação [15,20,21].

O glicerol tem um elevado valor comercial em diversos segmentos indústrias, tais como na produção de fármacos, polímeros e alimentos. Existe uma preocupação recorrente sobre as formas de aproveitamento desse co-produto, pois sua produção

deve aumentar com o aumento da demanda por biodiesel, sendo necessária sua absorção pela indústria mundial de alguma maneira [26-30].

Pesquisadores têm recentemente focado na utilização de glicerol na área de química fina por meio de reações como: oxidação seletiva; desidratação; acetilação; transesterificação; hidrogenólise; eterificação, etc. Materiais como acroleína, carbonato de glicerol, propano-1,3-diol têm sido sintetizados utilizando glicerol e reagentes orgânicos em condições brandas de reação e sendo utilizados para diversas finalidades [30].

Todas as rotas de produção de biodiesel apresentadas anteriormente, podem ser acompanhadas pela presença de catalisadores. Os sistemas catalíticos envolvidos na produção de biodiesel dividem-se, entre: biocatálise (enzimática), catálise homogênea e catálise heterogênea.

As enzimas são classificadas como catalisadores biológicos apresentando alta seletividade, especificidade e eficiência, por isso têm chamado à atenção dos pesquisadores [31-33].

Para a síntese do biodiesel, já foram estudados o emprego de biocatalisadores conhecidos como lipases, enzimas cuja função é catalisar a hidrólise de gorduras e óleos, liberando ácidos graxos livres, diacilgliceróis, monoacilgliceróis e glicerol livre. As lipases podem ser utilizadas de forma livre ou imobilizadas, entretanto, esses materiais em termos comercial/industrial são bastante custosos [34-36].

Nesse sentido, um avanço significativo no campo da catálise enzimática considerando os processos de imobilização, regeneração e produção de enzimas em larga escala têm auxiliado na busca por redução dos custos [31-33]. A Tabela 3 mostra alguns exemplos do uso de enzimas como catalisadores em reações de transesterificação.

Tabela 3. Resultados da produção de biodiesel via catálise enzimática em reações de transesterificação de óleos vegetais.

Óleo vegetal	Catalisador enzimático	Condições de reação (agente acilante/ solvente)	Rendimento (%) ¹
Óleo de soja [31]	<i>Burkholderia cenocepacia</i> imobilizada	Metanol/ isooctano	98
Óleo de pinhão manso [31]	<i>Pseudomonas cepacia</i> imobilizada	Etanol/ sem solvente	98
Óleo de pinhão manso [32]	Lipase <i>Enterobacter aerogenes</i> imobilizada	Metanol/ t-butanol	94
Óleo de girassol [31]	Lipase <i>Candida antarctica</i> imobilizada	Metanol/ água	99
Óleo de rícino [33]	<i>Lipozyme IM</i>	Etanol/ n-hexano	99
Óleo de pinhão manso [34]	Lipase B <i>Candida antarctica</i> (Novozym-435) imobilizada	Acetato de etila/ sem solvente	91,3
Óleo de girassol [35]	Lipase B <i>Candida antarctica</i> (Novozym-435) imobilizada	Acetato de etila/ sem solvente	92,7
Óleo de soja [36]	<i>LipB68 (Pseudomonas fluorescens)</i> recombinante	Metanol/ n-heptano	92
Óleo de algodão [37]	Lipase <i>Candida antarctica</i> I	Metanol/ t-butanol	97
Óleo de algodão [37]	Lipase B <i>Candida antarctica</i> (Novozym-435) imobilizada	Metanol/ t-butanol	97
Óleo de palma [38]	Lipase <i>Rhizopus oryzae</i>	Metanol/ sem solvente	55

¹Rendimento em ésteres alquílicos (%).

A imobilização de enzimas tem sido uma alternativa interessante para a redução dos custos do processo de esterificação/transesterificação, além disso, proporciona outras facilidades, como a separação e reuso [39,40].

Diversos trabalhos têm sido publicados sobre a produção de biodiesel, principalmente envolvendo as reações de transesterificação. A maioria desses trabalhos descrevem a catálise homogênea ácida ou básica como o processo mais empregado para a produção de biodiesel [15,22,41]. Dentre as razões para tal escolha está o fato de o catalisador e os reagentes encontrarem-se na mesma fase de reação, o que permite que haja uma melhor interação entre os componentes, podendo resultar em um melhor rendimento e controle da reação [15,22,41].

Dentre os catalisadores mais empregados encontram-se o hidróxido de sódio (NaOH), o hidróxido de potássio (KOH), os ácidos minerais inorgânicos, dentre outros [20,21]. A Figura 3 mostra os principais catalisadores empregados nas reações de transesterificação com a finalidade de produção de biodiesel [42].

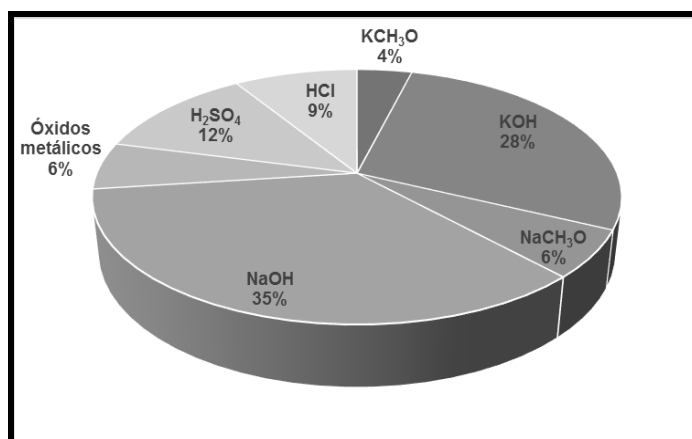


Figura 3. Catalisadores ácidos e básicos mais empregados na produção de biodiesel a partir da reação de transesterificação.

Esses catalisadores (Figura 3) apresentam um bom desempenho quando são empregadas matérias-primas de alta qualidade, ou seja, com conteúdo de ácidos graxos livres < 1% m/m. Entretanto, quando a matéria-prima apresenta alto conteúdo de ácidos graxos livres (>1% m/m) não é recomendado o uso catalisadores básicos para a reação de transesterificação, pois acarreta na formação de sabões e água, consumindo o catalisador e competindo com a reação de transesterificação. Além disso, a formação de outros produtos acaba dificultando a separação do glicerol e também a purificação do biodiesel formado [20].

Nos processos homogêneos de catálise, o catalisador empregado não é recuperado ao final da reação, portanto não pode ser reutilizado em mais de um ciclo catalítico. Além disso, a etapa de purificação e separação do biodiesel é considerada custosa pelo uso excessivo de água, além da sua contaminação pela presença de resíduos [15,20].

A reação de transesterificação também pode ser catalisada por ácidos, como ácido clorídrico (HCl) ou ácido sulfúrico (H₂SO₄), principalmente quando a matéria-prima apresenta alto conteúdo de ácidos graxos livres ou água (Figura 3). Dentre as desvantagens apontadas para o uso desses catalisadores estão os custos de manutenção de equipamentos, devido à corrosão e também, a dificuldade de separação do catalisador ao final do processo, como observado para os catalisadores alcalinos [15,20,21,43].

Embora a catálise homogênea apresente algumas desvantagens quando utilizada na reação de preparação do biodiesel, esse process catalítico é o mais utilizado, pois em geral, a reação ocorre em condições brandas (60-65 °C; pressão atmosférica; razão molar álcool:óleo baixa, por exemplo 6:1, etc.) [43].

Na preparação do biodiesel, a catálise heterogênea vem ganhando um espaço significativo, pois a qualidade dos produtos formados é mais satisfatória do que a observada nos processos homogêneos. A principal característica desse processo é o fato de os reagentes e o catalisador estarem em fases distintas no meio de reação [44].

Além disso, esse processo oferece outras vantagens como possibilitar a reutilização do catalisador por mais de um ciclo catalítico, ou seja, simplicidade experimental para separação do catalisador do meio de reação, não haver gasto excessivo de água ou outros solventes para purificação dos produtos, haver uma minimização dos resíduos da reação e, proporcionar uma separação mais fácil dos produtos da reação e dos reagentes em excesso, levando a formação de produtos mais puros [44,45].

Conforme observado, todos os processos catalíticos mencionados apresentam vantagens e desvantagens, porém, atualmente, tem havido um interesse grande por pesquisas envolvendo sólidos catalíticos que se comportem de forma heterogênea para a preparação do biodiesel.

No sentido de minimizar os problemas associados, principalmente ao processo homogêneo, sistemas catalíticos heterogêneos envolvendo diferentes

sólidos têm sido propostos para as reações de esterificação de ácidos graxos ou alcoólise de triacilgliceróis. Esses sólidos simplificam muito a separação e purificação dos co-produtos da reação [12]. Eles podem ser facilmente separados ao final da reação (por poucas operações unitárias) e também podem ser reutilizados. Além disso, o uso de catalisadores em fase heterogênea não leva à produção de sabões via neutralização dos ácidos graxos livres ou saponificação de triacilgliceróis [12].

Entretanto, o desempenho de muitos catalisadores sólidos de processos heterogêneos é ainda desfavorável quando comparado aos catalisadores alcalinos de processos homogêneos, pois, em geral, os tempos e temperaturas de reação são ainda elevados. Poucos são os relatos de desenvolvimento de processos catalíticos heterogêneos rápidos e eficientes que trabalhem em baixa temperatura. No entanto, tais fatores não inviabilizam o uso desses sólidos devido à possibilidade de reciclagem que esses catalisadores podem apresentar, podendo ser compensados economicamente a longo prazo [48].

Portanto, o desafio tecnológico atual é o desenvolvimento de sólidos adequados a processos heterogêneos que apresentem alta estabilidade, seletividade e eficiência, promovendo elevadas conversões. São características desejáveis nos sólidos idealizados para esses processos visando um melhor desempenho catalítico alta porosidade, elevada concentração de sítios ácidos ou básicos (acidez-basicidade de Lewis e de Brønsted-Lowry), área superficial elevada, dentre outras. Além disso, a presença de duplo caráter ácido de sólidos que podem atuar em fase heterogênea, por exemplo, a acidez de Brønsted-Lowry e de Lewis (Figura 4) também é frequentemente desejado e idealizado no caso dos catalisadores ácidos [12,46,47].

Segundo Wilson e colaboradores, o preparo de catalisadores deve seguir alguns parâmetros, dentre estes se destacam: o efeito da força ácida/básica do sólido, o efeito da hidrofobicidade da superfície do sólido e o efeito da arquitetura de poros. Esses parâmetros são imprescindíveis para o estudo e o planejamento de novos sólidos com interesse catalítico [48].

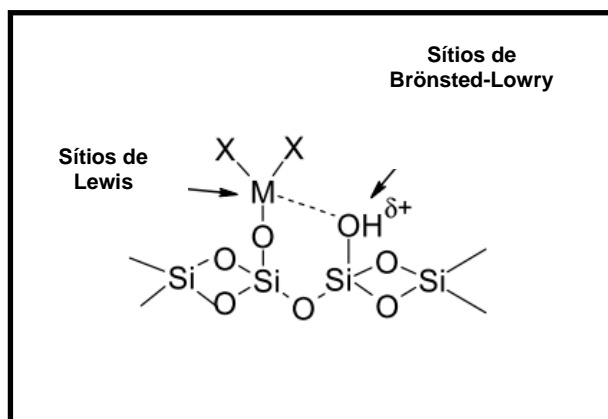


Figura 4. Representação da acidez de Brønsted-Lowry centrada no suporte de sílica e a acidez de Lewis no centro metálico.

Desta forma, uma classe diversificada de sólidos, utilizados na catálise heterogênea para a síntese do biodiesel, tem sido planejada e investigada. São exemplos dessa classe: as zeólitas, os óxidos inorgânicos, os materiais em escala nanométrica (micro, meso e macroporosos), os polímeros orgânicos, os compostos de coordenação, as resinas de troca iônica, dentre outros [45,46].

Dentre os materiais destacados, optou-se, nesse trabalho, pela preparação de diferentes sólidos por meio de diferentes metodologias. A primeira delas via processo sol-gel hidrolítico ácido, visando a produção de matriz de sílica amorfa (SiO_2). Na sequência, preparou-se a matriz de sílica mesoporosa do tipo SBA-15, ambas matrizes de sílica interagindo com espécies de nióbio, seja na metodologia de preparação *in situ*, no primeiro caso, ou por metodologia de impregnação em meio aquoso, no segundo. Por fim, nanopartículas de óxido de nióbio foram preparadas pelo método hidrotérmico. As metodologias empregadas foram pensadas e desenvolvidas no contexto da catálise heterogênea para aplicação em reações modelo para síntese do biodiesel.

1.2 Sílica amorfa: processo Sol-gel

Segundo Hench e colaboradores o interesse pelo processo sol-gel iniciou no início dos anos 1800 com os estudos prévios de Ebelman e Graham [49], desde então muitos trabalhos têm sido descritos na literatura envolvendo a preparação de sílica amorfa.

O processo sol-gel é o nome dado a qualquer processo no qual a solução evolui para a denominada transição sol-gel [50-53]. Por meio dessa metodologia a sílica amorfa pode ser preparada pela polimerização de tetra-alcoxi-silanos: $\text{Si}(\text{OEt})_4$ (TEOS) – tetraetilortosilicato e $\text{Si}(\text{OMe})_4$ (TMOS) – tetrametilortosilicato, por exemplo [49].

As etapas dessa metodologia podem ser descritas tomando como exemplo a reação de polimerização do TEOS. A hidrólise ocorre quando o TEOS e a água são misturados em um solvente mutuamente, em geral empregando-se etanol [50].

Esse processo apresenta algumas vantagens, como por exemplo, temperatura branda de síntese, simplicidade experimental e baixo custo. Os materiais resultantes apresentam de alta pureza e homogeneidade [50].

As reações de hidrólise e condensação são etapas fundamentais do processo sol-gel e podem ser catalisadas por meio ácido ou básico. Nesse trabalho optou-se pelas consecutivas reações de hidrólise e condensação em meio ácido, onde a rede de sílica é formada pela protonação do grupo alcóxido do TEOS deixando-o suscetível ao ataque nucleofílico por moléculas de água, dando origem a um intermediário pentacoordenado de silício e, a consequente formação da rede de sílica (Figura 5).

O esquema de reação mostrado na Figura 5 sugere uma rápida desprotonação do grupo $-\text{OR}$ ou $-\text{OH}$ ligados ao Si, em pH baixo. Em condições ácidas, na etapa lenta da reação, a sílica tende a formar moléculas lineares reticuladas, resultando no processo de gelificação, a viscosidade aumenta nitidamente e o resultado é um sólido que toma forma do recipiente que o contém [49,50].

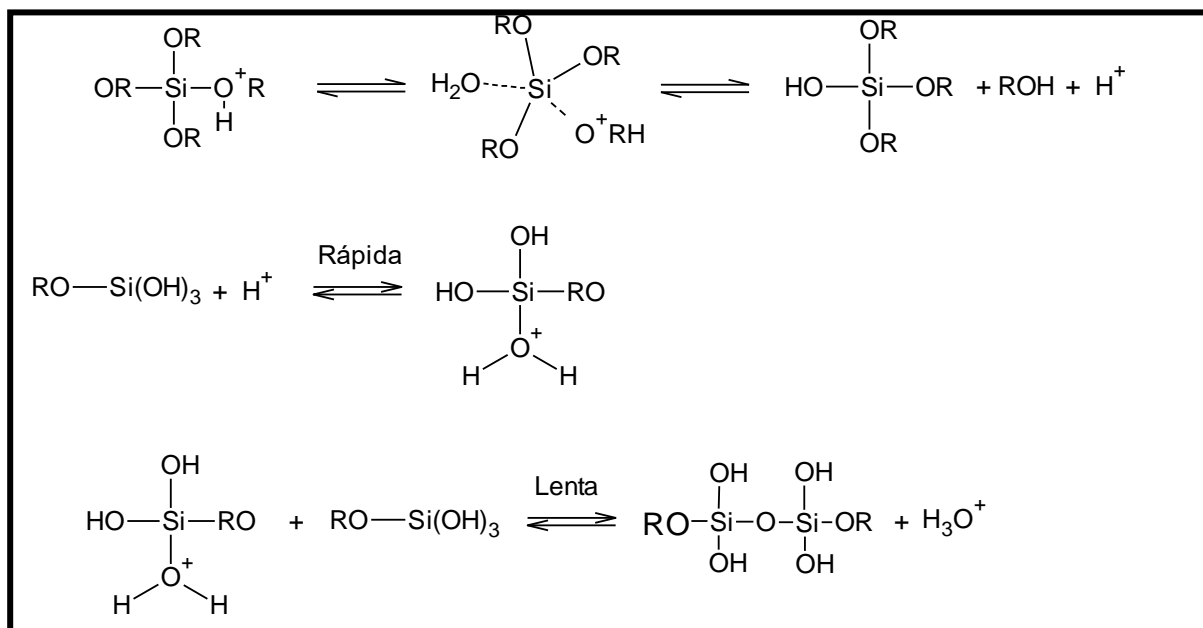


Figura 5. Representação das etapas de reação que ocorrem no processo sol-gel hidrolítico ácido.

Dentre as particularidades do processo sol-gel, visando à preparação de sílica, está na possibilidade de inserção de precursores metálicos ao meio de reação, durante as consecutivas reações de hidrólise e condensação, como apresentadas, favorecendo a formação de mistura de óxidos na matriz de sílica [54,55].

A formação de espécies altamente dispersas, homogêneas, com partículas metálicas em escala nanométrica é o grande interesse de sólidos que contenham a mistura de óxidos em sua estrutura com aplicações em diferentes ramos da catálise [49,50].

Vários exemplos de trabalhos envolvendo a mistura de óxidos têm sido descritos na literatura. Alguns exemplos podem ser observados na sequência do texto.

Sólidos de sílica contendo molibdênio foram preparados a partir do processo sol-gel por hidrólise ácida do TEOS no trabalho desenvolvido por Bail *et al.* em 2012 [56]. Os testes de atividade catalítica aos quais os materiais foram avaliados levou em consideração reações de esterificação de ácidos graxos e transesterificação de triacilgliceróis, utilizando metanol e etanol como solventes. Os autores observaram que o teor de molibdênio nos catalisadores obtidos depende das condições reação

utilizadas no processo sol-gel. Segundo os autores os resultados catalíticos mostraram conversões de ácidos graxos acima de 95% para os ácidos, entretanto para reações de transesterificação de triacilgliceróis os resultados não ultrapassaram 30% [56].

Em ambos os casos, os resultados catalíticos obtidos não mostraram restrições ao tipo de álcool utilizado, mas uma diminuição da atividade catalítica com o decréscimo da concentração dos sítios ácidos nos catalisadores. Entretanto, o monitoramento da força e distribuição dos sítios ácidos indicou que a atividade catalítica dos sólidos não está somente associada com a existência de um único tipo de espécie de molibdênio na superfície do sólido, mas também à disponibilidade de sítios ativos formados por átomos de molibdênio que apresentam acidez de Brönsted-Lowry e que fazem parte da estrutura da sílica [56].

Qian *et al.* prepararam um sólido com características alcalinas via processo sol-gel (K_2MgSiO_4) com objetivo de realizar testes em reações de transesterificação do óleo de pinhão manso [57]. O biodiesel produzido a partir do óleo de pinhão manso alcançou 96% de rendimento em ésteres, por meio de esterificação seguida de transesterificação *in situ* em metanol. O catalisador foi reutilizado por 5 ciclos catalíticos com baixo lixiviamento.

No trabalho descrito por Santos e colaboradores [58] o processo sol-gel foi utilizado para preparar sílica na qual foi heterogenizado o tungstato de sódio - Na_2WO_4 . O roteiro de hidrólise e condensação do TEOS foi mediado por duas rotas diferentes: a primeira em meio ácido e, a segunda, em meio básico. Os sólidos resultantes apresentaram características distintas, influenciados por diversos parâmetros físicos, como a área superficial específica e propriedades texturais. Esse estudo investigou o desempenho catalítico dos materiais preparados na metanólise do óleo de soja, os rendimentos obtidos em ésteres metílicos foram superiores a 95%, apresentando pequena desativação após a reutilização dos sólidos.

Em outro contexto, uma classe diversificada de enzimas tem sido imobilizada para aplicações em biocatálise na síntese de biodiesel, dessa forma as metodologias conhecidas do processo sol-gel têm contribuído para esse campo de estudo. Assim, no trabalho de Macario e colaboradores a enzima *Rhizomucor miehei* foi encapsulada em uma matriz de sílica, de forma que foram obtidos sólidos ativos, estáveis e heterogêneos [59]. Os materiais reconhecidos como híbridos foram empregados para catalisar a reação de transesterificação da trioleína, um

triacilglicerol formado a partir do ácido oleico, em presença de metanol como reação modelo para síntese do biodiesel. As enzimas encapsuladas foram mantidas estáveis por cinco ciclos catalíticos e os resultados catalíticos quando comparados a enzima livre ficaram bastante próximos, na ordem de 90%. O estudo sugere que a enzima imobilizada é protegida pela matriz de sílica e a atividade catalítica é preservada evitando a sucessiva desativação da enzima durante o processo de reuso.

Os autores sugerem também que o processo sol-gel é determinante para a eficácia da imobilização da enzima uma vez que foram empregados diferentes razões de TEOS com intuito de criar uma camada inorgânica externa [59].

A mistura de óxido de cálcio e sílica foi preparada na proporção CaO (10)-SiO₂ (90)% m/m via processo sol-gel empregando-se HCl e HNO₃ como catalisadores na reação de hidrólise [60]. Os sólidos resultantes foram termicamente tratados em diferentes temperaturas de calcinação (200, 400, 600 e 800 °C) e empregados como catalisadores em reações não mencionadas no texto. A avaliação das propriedades texturais foram importantes para compreensão das características químicas e físicas dos sólidos.

1.3 Sílica mesoporosa: SBA-15

Na década de 1990, cientistas da Mobil Oil Corporation (EUA) sintetizaram, pela primeira vez, materiais reconhecidos como peneiras moleculares mesoporosas do tipo MS41 (Mobil Composition of Matters) por meio do uso de surfactantes como agentes direcionadores estruturas na faixa de mesoporos [61].

Essa metodologia de preparação de sólidos abriu caminho para o desenvolvimento de uma classe ampla e variada de materiais com interesse catalítico, combinando os conhecimentos/métodos do processo sol-gel e o emprego de surfactantes como direcionadores de rede, levando a formação de materiais mesoporosos em escala nanométrica [62].

Segundo denominação proposta pela IUPAC os materiais porosos em escala nanométrica classificam-se em três grupos, conforme representação a seguir adaptada de Bal e Bhaumik (Figura 6) [62].

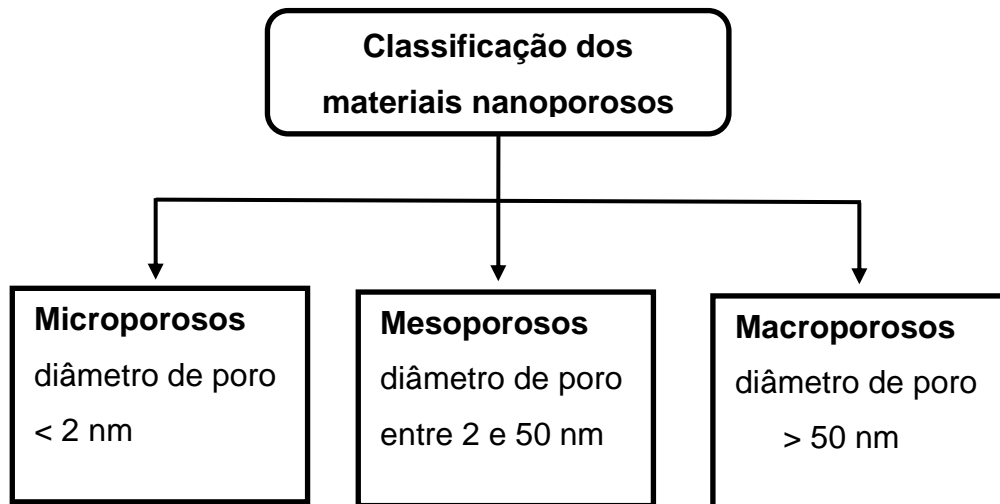


Figura 6. Representação esquemática da classificação de materiais nanoporosos.

Dentre os três tipos de materiais porosos, os considerados mesoporosos estão destacados neste trabalho. A nomenclatura proposta para essa classe de materiais é atribuída à origem grega com o prefixo *meso*, que significa “entre”. A definição é muito apropriada uma vez que os materiais mesoporosos apresentam diâmetro de poro intermediários entre os materiais micro e macroporosos, encontrando-se na faixa de 2 a 50 nm (Figura 6) [62].

Os materiais mesoporosos podem ser formados com diferentes arranjos de poros ao qual estão diretamente relacionados ao tipo de material que irá atuar como agente direcionador de estrutura [63].

No exemplo clássico desenvolvido pelos pesquisadores da Mobil Oil Corporation (1992) na família da M41S (Mobil 41 Synthesis) foram obtidos três arranjos distintos de poros: fase hexagonal bidimensional (MCM-41); fase cúbica (MCM-48) e fase lamelar (MCM-50) conforme mostra a Figura 7. [64-66].

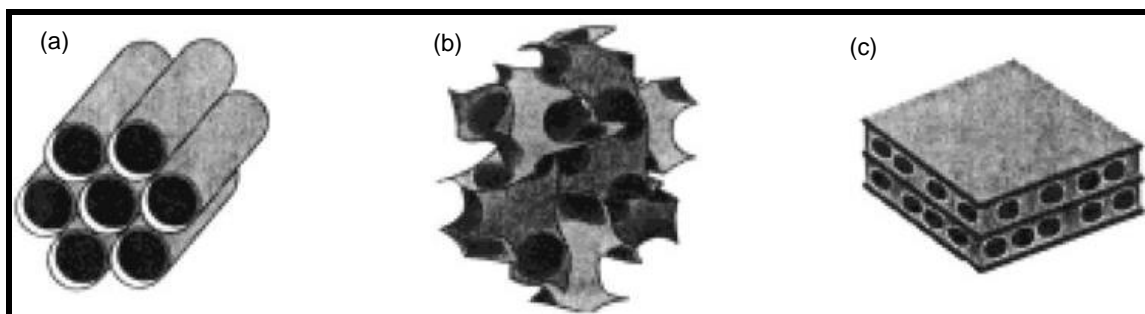


Figura 7. Família dos materiais M41S incluindo MCM-41 (a), MCM-48 (b) e MCM-50 (c) [64].

O arranjo uniforme de poros conferido aos materiais em fase hexagonal é o mais amplamente estudado, segundo Beck e colaboradores [67]. O agente direcionador de estrutura ou surfactante tem um papel fundamental na organização da estrutura hexagonal. A característica essencial desses materiais é a coexistência da hidrofobicidade relacionada a cadeia carbônica (apolar) e a hidrofiliabilidade do grupo polar na extremidade da molécula [66].

As moléculas de surfactante, em geral, apresentam elevadas massas moleculares e quando misturadas a solventes levam a formação de agregados micelares ordenados [61-67]. A classificação dos surfactantes deve-se a carga iônica desses materiais ou da ausência dela, conforme mostra a Tabela 4.

Tabela 4. Classificação do surfactante em dependência da carga.

Tipo de surfactante	Tipo de interação	Exemplos de surfactantes	Exemplos de materiais sintetizados
Catiônico	Interação eletrostática S⁺I⁻	Brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), Cloreto de cetilpiridínio (CPC), 1-dodecilpiridínio (DPC), etc.	Óxido de tungstênio, MCM-41, sílica cúbica (Pm3n).
Aniônico	Interação eletrostática S⁻I⁺	Dodecil sulfato de sódio, Dodecilbenzeno sulfonato de sódio, etc.	óxido de alumínio lamelar, óxido de zinco.
Não iônico	Ligações de hidrogênio S⁰I⁰	Dodecilamina, Pluronic P123, F127, etc.	Sílica hexagonal mesoporosa (HMS), SBA-15.

OBS: S = surfactante; I = precursor inorgânico.

A metodologia empregada para obtenção de sílica mesoporosa pode ocorrer via método hidrotérmico, uma das versões do conhecido processo sol-gel. As etapas de reação envolvem a formação de auto-organização micelar entre o surfactante não iônico (**S**) com o solvente (normalmente aquoso). Em seguida, a adição do precursor inorgânico (**I**) à solução, tal como, TEOS ou TMOS, iniciando-se o processo de hidrólise catalisado por meio fortemente ácido ou básico [49,52]. Nesta etapa tem-se

a formação de oligômeros de silício em solução. A precipitação de um gel indica a ocorrência da interação entre os agregados micelares do surfactante e os oligômeros de silício, gerando a mesoestrutura. O gel então é tratado hidrotermicamente como garantia da condensação, solidificação e reorganização do arranjo hexagonal ordenado [61,63]. O material resultante, após lavagem e secagem é submetido à calcinação para remoção da matéria orgânica presente [63-66]. Uma representação esquemática da formação da estrutura mesoporosa da sílica do tipo MCM-41 pode ser observada na Figura 8.

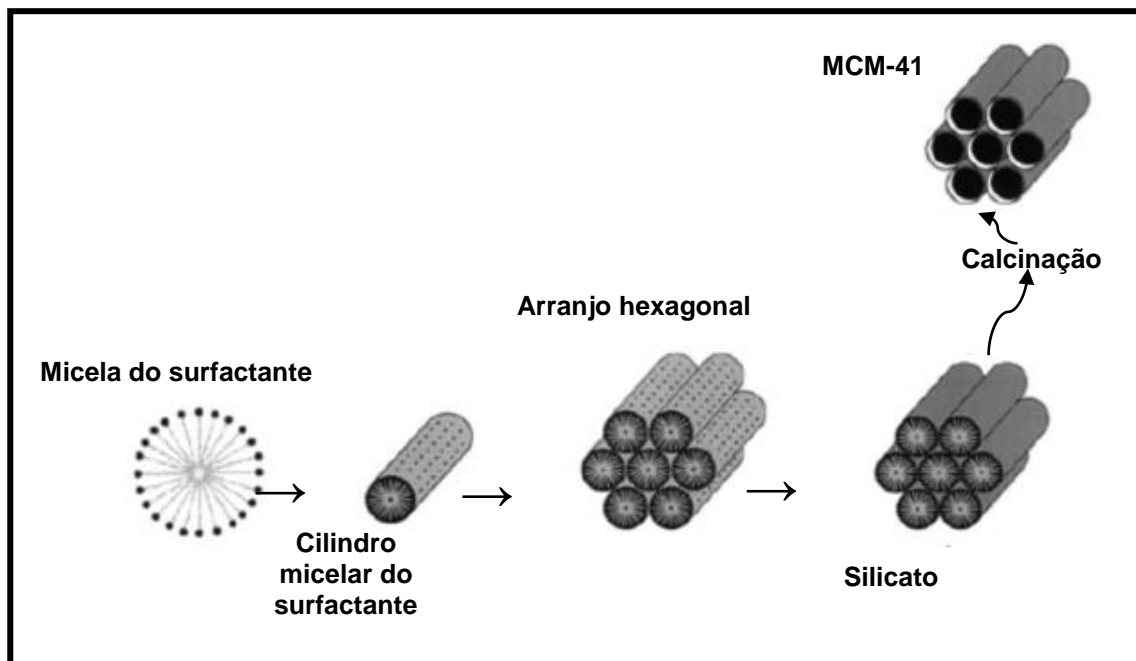


Figura 8. Representação da formação de estrutura mesoporosa [61].

O mecanismo de reação envolvido na síntese e preparação de materiais mesoporosos baseados em sílica é foco de estudo de vários grupos de pesquisa devido a vasta possibilidade de arranjos estruturais (flexibilidade do arranjo tetracoordenado do silício), ao preciso controle das etapas de hidrólise e condensação dos precursores inorgânicos (de baixa reatividade), aumento da estabilidade térmica na rede de sílica amorfa (sem cristalinidade mesmo quando submetida a tratamento térmico elevado) e a possibilidade de funcionalização de sua superfície [61,62].

A sílica mesoporosa do tipo SBA-15 (Santa Barbara Amorphous) [69,70] é um bom exemplo de material com ordenamento estrutural de poros, apresentando

diversas aplicações, dentre elas, a participação como suporte em materiais de interesse catalítico, conforme o foco de estudo desse trabalho.

A SBA-15 foi produzida pela primeira vez na década de 1990 por Zhao e colaboradores, por meio do método hidrotérmico, empregando-se um copolímero P123 ($E_{21}P_{67}E_{21}$) como agente direcionador de estrutura, levando à formação da mesoestrutura [69,70].

O mecanismo de formação da SBA-15 envolve etapas de hidrólise e condensação, conforme detalhado anteriormente para MCM-41, modificando-se o agente direcionador de estrutura.

Dentre as vantagens dos materiais do tipo SBA-15 estão: a elevada área superficial específica; o diâmetro de poro ajustável e a alta estabilidade térmica, gabaritando a SBA-15 e seus derivados como catalisadores para uma variada classe de processos catalíticos, bem como, em processos de adsorção [70].

Os silicatos inorgânicos têm por característica estrutura amorfa, entretanto, os materiais como a SBA-15, apresentam um certo grau de ordenamento que pode ser identificado por meio do aparecimento de picos na região de baixo ângulo, quando submetidos à análise de difração de raios X (DRX). De acordo com Zhao *et al.* os parâmetros de DRX para a SBA-15 mostram três picos bem resolvidos associados à simetria hexagonal ($p6mm$), sendo uma das técnicas mais importantes para a confirmação de material mesoestruturado [69].

Apesar das propriedades promissoras em aplicações catalíticas, a SBA-15 quando comparada a outros sólidos baseados em óxidos, apresenta baixa reatividade. Uma das explicações possíveis da atividade catalítica não ser tão pronunciada pode estar relacionada a dispersão de grupos silanóis, Si-OH, na superfície da sílica, reduzindo a sua acidez [69-72].

Diante do exposto, a combinação entre as diferentes metodologias de síntese de materiais mesoporosos, aliada à presença de metais nessas estruturas, tem despertado interesse na área de preparação de sólidos com interesse em catálise para reações de esterificação e de transesterificação no contexto do biodiesel, visto a grande versatilidade desses sólidos.

A medida que ocorre a incorporação de heteroátomos na rede sílica ou em sua superfície, ou ainda pela funcionalização orgânica da sua superfície, a reatividade pode ser incrementada, pois a SBA-15 é considerada uma das melhores

candidatas a sofrer modificações ou funcionalização, uma vez que apresenta tamanho ajustável de poros, área superficial elevada, etc. [74].

A versatilidade de aplicações da sílica do tipo SBA-15 pode ser observada em diversos relatos apresentados na literatura, como no trabalho de Malero *et al.* [75], envolvendo a metanólise de óleo de palma *in natura* com alto conteúdo de ácidos graxos livres. Como catalisador da reação foi empregado Zr-SBA-15, um sólido com características ácidas, que foi planejado racionalmente levando-se em consideração três fatores, principalmente: a acidez do meio de reação; a concentração de zircônio na matriz de sílica e a temperatura de envelhecimento do material. Além disso, na avaliação da atividade catalítica foram consideradas: a temperatura de reação, a razão molar óleo:álcool e a concentração de catalisador empregada [75-77]

Por meio de modelos estatísticos os autores encontram uma melhor condição para a síntese do catalisador (0,67 mol/L de HCl; 130 °C para a temperatura de envelhecimento e razão molar Si/Zr = 10). Assim como, para a reação de transesterificação óleo de palma (temperatura de reação de 209 °C, 12,45 % de catalisador e a razão molar óleo:álcool 1:45), o rendimento da metanólise ficou na ordem de 90%, após 6 h de reação. O catalisador também se mostrou estável após reuso, sendo regenerado após tratamento térmico a 450 °C [75,78].

Calvino-Casilda *et al.* estudaram o papel de íons metálicos suportados em matriz da sílica SBA-15 funcionalizada com propilamina para aplicação em reação de condensação de Knoevenagel. Eles propuseram uma série de catalisadores bifuncionais baseados em SBA-15 na presença de espécies de Zr, Nb e Mo. A amostra de Nb/SBA-15 apresentou a melhor atividade catalítica, possivelmente o Nb se liga na rede de sílica promovendo trocas na fase ativa e também no suporte. Os autores observaram um aumento na basicidade e também um aumento na acidez de Lewis nos catalisadores, relacionada a presença dos cátions metálicos na rede de sílica [79].

A sílica mesoporosa SBA-15 foi recentemente usada para estabilizar zircônia dispersa em monocamadas para síntese de levulinato de etila e 5-hidroximetilfulfural (5-HMF) a partir da glicose. A evolução de propriedades ácidas/básicas foi também explorada [77].

Sumiya *et al.* prepararam um catalisador denominado Nb/SBA-15, impregnando $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (ácido nióbico) no suporte de sílica SBA-15. O material resultante exibiu área superficial e estabilidade térmica elevadas, além de ativo para

hidrólise da sacarose [80].

1.4 Nanopartículas metálicas

O desenvolvimento de nanopartículas metálicas para fins catalíticos tem gerado grande interesse devido as características físicas e químicas particulares que são muito diferentes quando comparado ao material *bulk* (maciço) [81]. Portanto, ainda no contexto dos materiais em escala nanométrica, aborda-se a partir daqui os materiais conhecidos por nanopartículas metálicas, com ênfase nas nanopartículas de óxido de nióbio e as aplicações em catálise heterogênea.

Na escala de nanômetros, a composição química do material mantém-se a mesma, entretanto algumas propriedades específicas são modificadas substancialmente quando reduzidos para tal escala [82].

Ao longo dos anos o desenvolvimento de nanopartículas metálicas centrou-se principalmente em metais nobres como Pt, Ir e Au, devido a suas propriedades únicas e, também, possibilidades de aplicações que não podem ser conferidas a outros materiais [83]. Entretanto, com passar do tempo, outros materiais foram desenvolvidos e inseridos no campo das nanopartículas metálicas, como por exemplo, as nanopartículas de óxido de nióbio (Nb_2O_5).

O desenvolvimento de metodologias de preparação de nanopartículas de Nb_2O_5 tem sido intensificado nos últimos anos, visando diversas aplicações catalíticas. Nesse sentido tem-se vislumbrado a obtenção de materiais com área superficial específica elevada, morfologia controlada, fase cristalina/grau de cristalinidade também controlados, assim como, o controle da natureza e quantidade de grupos superficiais e as propriedades texturais [82-89].

Dentre as metodologias conhecidas para o desenvolvimento desses materiais destacam-se: o processo sol-gel; o método de precursores poliméricos; o método de co-precipitação e o método hidrotérmico [82]. Muito embora essas metodologias sejam bastante difundidas, algumas apresentam dificuldades relacionadas à cristalização do material.

Uekawa *et al.* obtiveram nanopartículas de Nb_2O_5 pelo método hidrotérmico [90]. Os autores empregaram diferentes condições de aquecimento ao precipitado

de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e como resultado obtiveram nanopartículas com morfologia e grau de cristalização controlados.

A influência da temperatura empregada na síntese de nanopartículas de Nb_2O_5 pela metodologia hidrotérmica foi objeto de estudo de Lopes e colaboradores [91].

Os autores avaliaram atividade do sólido na fotodegradação de contaminantes rodamina B e atrazina sob radiação ultravioleta e visível. Os resultados mostraram que as nanopartículas de Nb_2O_5 foram aproximadamente de 2 à 5 vezes mais ativas na fotodegradação da rodamina B do que o material de referência (TiO_2). Os autores sugerem que a cristalinidade na superfície é um dos parâmetros mais importantes para a fotoatividade por unidade de área das nanopartículas obtidas em baixa temperatura (100 e 125 °C) e em alta temperatura (150 e 175 °C), respectivamente. Além disso, sob radiação ultravioleta, o principal mecanismo de fotodegradação observado deu-se por meio de radicais $\bullet\text{OH}$ nas moléculas de rodamina B e atrazina e não pela oxidação direta das moléculas adsorvidas na superfície do fotocalisador [91].

A metodologia de síntese de nanopartículas de $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ foi apresentada por Rodrigues e colaboradores, envolvendo a preparação de um sistema de microemulsão (água/heptano/butanol/CTAB). A morfologia esférica e o grau de cristalinidade obtidos pelo sólido confirmaram as características de material nanométrico [81].

Embora existam poucos relatos na literatura envolvendo nanopartículas de Nb_2O_5 em reações de esterificação ou transesterificação, o estudo desse material não inviabiliza o seu uso, sendo portanto, um campo promissor a ser explorado.

A Tabela 5 apresenta, de modo geral, uma série de outros sólidos apresentados na literatura envolvidos em processos de catálise heterogênea para reações de esterificação. Cabe ressaltar que esses materiais foram obtidos por meio de diferentes metodologias, considerando, os métodos diferentes dos apresentados anteriormente.

Tabela 5. Alguns dos resultados divulgados na literatura envolvendo a catálise heterogênea na síntese do biodiesel.

Catalisador testado [ref.]	Condições experimentais e resultados obtidos				
	Reação	Tempo /(h)	Razão óleo:álcool ou ácido:álcool	Temp. /(°C)	Conversão /(%)
CaO [92]	Transesterificação do óleo de soja em metanol	2	1:12	65	96
Nanopartículas de óxido de zinco dopadas com cobre (CZO) [93]	Transesterificação do óleo de soja residual em metanol	1	1:8	55	97
PDVB-SO ₃ H-SO ₂ CF ₃) [94]	Transesterificação da tripalmitina em metanol	16	1:90	65	91
VOP [95]	Transesterificação do óleo de soja em metanol	1	-	150-180	80
K ₂ CO ₃ , Na ₂ CO ₃ e CaCO ₃ [96]	Transesterificação do óleo de mamona em metanol	10	1:6	-	-
MgO/Al ₂ O ₃ [97]	Transesterificação do óleo de soja em metanol	1	1:12	180	94
Nb ₂ O ₅ / MCM-41 [98]	Transesterificação em óleo de girassol em metanol	4	1:12	200	95
Zr-SBA-15 [78]	Transesterificação de óleo residuais	6	1:50	200	96
WO _x /ZrO ₂ [99]	Esterificação do ácido palmítico com metanol	6	1:12	120	98
V ₂ (SO ₄) ₃ [100]	Esterificação do ácido láurico e oleico em metanol	1; 3 h	1:3; 1:12	90; 120	73; 87
Carboxilatos de zinco [101]	Esterificação do ácido oleico, linoleico e esteárico em etanol	Variável	Variável	Variável	92
Hidroxinitrato de zinco lamelar - (Zn ₅ (OH) ₈ (NO ₃) ₂ 2H ₂ O) [102]	Esterificação do ácido láurico em metanol	Variável	Variável	Variável	95

1.5 Nióbio e sua química

O nióbio é um elemento metálico, raro, de cor acinzentada, macio e dúctil com símbolo Nb. Apresenta número atômico 41 e massa atômica relativa 92,9064, pertencente ao grupo 5 da Classificação Periódica dos Elementos [103]. Originalmente, o elemento químico foi chamado de Colômbio pelo químico inglês, Charles Hatchett (1765-1847), que trabalhava no laboratório do British Museum em Londres [104,105]. Entretanto, o nome nióbio foi oficialmente adotado pela IUPAC em 1950 em uma atribuição à *Niobe*, filha de *Tantalus*, ambos oriundos da mitologia grega [106].

A abundância natural do Nb na crosta terrestre é de 20 ppm, não ocorrendo de forma livre na natureza, normalmente é encontrado com o elemento químico tântalo (Ta) no mineral columbita/tantalita $(\text{Fe,Mn})\text{M}_2\text{O}_6$ ($\text{M} = \text{Nb, Ta}$), o Nb é de 10 a 12 vezes mais abundante do que o Ta [103,106]. Do Nb obtém-se o pirocloro, um niobato de sódio e cálcio, a separação dos metais é complicada, pois são resistentes a tratamento ácido, ambos dissolvem com vigor na mistura $\text{HNO}_3\text{-HF}$ e, muito lentamente em NaOH [107,108].

O Brasil é o principal produtor de Nb do mundo perfazendo um total de 98% da reserva mundial do mineral. Em relação à exportação, mais de 89% do metal é vendido para países da União Européia, EUA, China e Japão, principalmente na forma de liga Fe-Nb [109].

O Nb quando comparado aos seus vizinhos na Tabela Periódica (V, Zr, Mo) apresenta pequenas diferenças em relação a eletronegatividade e raios iônicos, entretanto, em termos de comportamento catalítico, apresenta características muito peculiares. Por conta disso, nos últimos anos tem havido um crescente número de publicações relacionadas a aplicações catalíticas de tais compostos (Figura 9) [106,110].

TABELA PERIÓDICA																							
1																18							
1 H 1,01																	2 He 4,00						
2														13		14		15		16		17	
3 Li 6,94	4 Be 9,01	Número atômico Elemento Massa atômica relativa										5 B 10,81	6 C 12,01	7 N 14,01	8 O 16,00	9 F 19,00	10 Ne 20,18						
11 Na 22,99	12 Mg 24,31	13 Al 26,98	14 Si 28,09	15 P 30,97	16 S 32,07	17 Cl 35,45	18 Ar 39,95																
19 K 39,10	20 Ca 40,08	21 Sc 44,96	22 Ti 47,87	23 V 50,94	24 Cr 52,00	25 Mn 54,94	26 Fe 55,85	27 Co 58,93	28 Ni 58,69	29 Cu 63,55	30 Zn 65,41	31 Ga 69,72	32 Ge 72,64	33 As 74,92	34 Se 78,96	35 Br 79,90	36 Kr 83,80						
37 Rb 85,47	38 Sr 87,62	39 Y 88,91	40 Zr 91,22	41 Nb 92,91	42 Mo 95,94	43 Tc 97,91	44 Ru 101,07	45 Rh 102,91	46 Pd 106,42	47 Ag 107,87	48 Cd 112,41	49 In 114,82	50 Sn 118,71	51 Sb 121,76	52 Te 127,60	53 I 126,90	54 Xe 131,29						
55 Cs 132,91	56 Ba 137,33	57-71 Lantanídeos		72 Hf 178,49	73 Ta 180,95	74 W 183,84	75 Re 186,21	76 Os 190,23	77 Ir 192,22	78 Pt 195,08	79 Au 196,97	80 Hg 200,59	81 Tl 204,38	82 Pb 207,21	83 Bi 208,98	84 Po [208,98]	85 At [209,98]	86 Rn [222,02]					
87 Fr [223]	88 Ra [226]	89-103 Actinídeos		104 Rf [261]	105 Db [262]	106 Sg [266]	107 Bh [264]	108 Hs [277]	109 Mt [268]	110 Ds [271]	111 Rg [272]												
		57 La 138,91	58 Ce 140,12	59 Pr 140,91	60 Nd 144,24	61 Pm [145]	62 Sm 150,36	63 Eu 151,96	64 Gd 157,25	65 Tb 158,92	66 Dy 162,50	67 Ho 164,93	68 Er 167,26	69 Tm 168,93	70 Yb 173,04	71 Lu 174,98							
		89 Ac [227]	90 Th 232,04	91 Pa 231,04	92 U 238,03	93 Np [237]	94 Pu [244]	95 Am [243]	96 Cm [247]	97 Bk [247]	98 Cf [251]	99 Es [252]	100 Fm [257]	101 Md [258]	102 No [259]	103 Lr [262]							

Figura 9. Localização do Nb na Tabela Periódica.

O Nb é levemente menos eletropositivo e menor do que seu elemento seguinte na Tabela Periódica, o Ta, devido à contração lantanídica. O fenômeno da contração lantanídica é empregado para explicar o porquê de não existir uma regularidade no aumento dos raios iônicos e covalentes para todos os elementos de um mesmo grupo na Tabela Periódica, em função dos níveis adicionais de elétrons que vão sendo preenchidos [107].

Em um período da Tabela Periódica, os raios covalentes e iônicos decrescem da esquerda para a direita, pois os elétrons que vão sendo acrescidos blindam ineficientemente a carga nuclear adicional. Dessa forma, todos os elétrons são mais atraídos e se aproximam do núcleo. Sabe-se que o efeito de blindagem dos elétrons diminui na seguinte sequência $s > p > d > f$, sendo a contração de tamanho de um elemento para o outro considerada relativamente pequena. Contudo, o efeito resultante da adição de 14 elétrons e de 14 prótons no núcleo do Cério ao Lutécio, chega a uma redução de 0,2 Å [107].

Assim, os raios iônicos dos elementos Hf, Ta e W (6^o período) não são muito maiores do que seus congêneres Zr, Nb e Mo (5^o período) [107].

O alto ponto de fusão e de ebulição deve-se à contribuição máxima dos elétrons d na ligação metálica, explicando a forte ligação metal-metal no material

bulk. Embora o Nb exiba estados de oxidação entre -I e +V, o último é o mais estável [106,108,110].

Devido às características químicas e físicas, o Nb apresenta vasta aplicação. Esse elemento pode ser usado em magnetos supercondutores, moedas comemorativas, dispositivos médicos, jóias, capacitores, lentes ópticas, barômetros, em aplicações nucleares, em ligas metálicas com Ni, Co e Fe, empregadas na aviação e componentes mecânicos, etc. [106].

Por essas razões, a compreensão da química do Nb, configura-se como um assunto emergente, confirmando-se pelos inúmeros relatos presentes na literatura. Além disso, no contexto brasileiro, devido à grande disponibilidade do mineral e das diferentes possibilidades de aplicações, o entendimento e investimento no estudo do Nb é bastante importante, especialmente no contexto da catálise.

Os compostos de Nb são interessantes do ponto de vista catalítico para várias reações químicas, como por exemplo: desidratação de álcoois; alquilação; isomerização hidrogenólise; hidrogenação; desidrogenação oxidativa, esterificação, etc. [109,110]. Nessas reações químicas são consideradas as características como: efeito de suporte (promotor de fase ativa); acidez de Lewis e de Brønsted-Lowry; potencial redox; dentre outros. [111-115].

O sólido $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ foi empregado no processo conversão da glicose para 5-hidroximetilfurfural (HMF) na presença de água. A reação química envolve a isomerização da glicose à frutose, seguido da desidratação da frutose na presença de catalisador. Geralmente, a sequência das reações químicas apresentadas ocorre na presença de água, resultando em uma solução aquosa contendo a glicose, nesse sentido o catalisador deve ser tolerante a esse ambiente. Uma das características do $\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ é ser um catalisador sólido, com acidez de Lewis pronunciada e, também, ser tolerante a água, o que potencializa sua aplicação nesse tipo de reações [116].

Na síntese do biodiesel, no que tange as reações de esterificação e de transesterificação existem poucos relatos disponíveis na literatura, envolvendo a presença de óxidos mistos contendo Nb, óxido de nióbio suportado ou ainda como suporte. De modo geral, o óxido de nióbio e misturas incluindo SiO_2 , Al_2O_3 , zeólitas, materiais mesoporosos (MCM-41, SBA-15), nanopartículas de óxido de nióbio podem apresentar as características mencionadas anteriormente causando um comportamento catalítico bastante particular [111-115].

A Tabela 6 mostra alguns exemplos de compostos envolvendo óxidos mistos contendo Nb, óxido de nióbio suportado ou como suporte empregados em reações de esterificação/transesterificação, visando a produção de biodiesel.

Como observado, a combinação entre as diferentes metodologias de síntese de materiais aliada à presença de metais nessas estruturas têm despertado interesse na área de preparação de catalisadores para as reações de esterificação e transesterificação no contexto do biodiesel.

Tabela 6. Alguns dos resultados divulgados na literatura envolvendo derivados de Nb em reações de esterificação/transesterificação.

Catalisador testado [ref.]	Condições experimentais e resultados obtidos				
	Reação	Tempo /(h)	Razão óleo:ol ou ác:ol ¹	Temp. /(°C)	Conversão /(%)
Nb ₂ O ₅ •nH ₂ O [113]	Esterificação do ácido acético em etanol	1	-	200	72
Nb ₂ O ₅ suportado em sílica e alumina (10% m/m Nb ₂ O) [114]	Esterificação do ácido acético em diferentes álcoois: etanol, <i>n</i> -butanol e <i>iso</i> -pentanol	8	2:1	300	83, 87 e 91
Ácido 12-tungstofosfórico suportado em nióbia [115]	Esterificação ácido palmítico com metanol	4	1:13,7	65	99,1
Nb ₂ O ₅ [112]	Transesterificação de β-ceto ésteres com álcool alílico	6	-	-	65

¹Razão molar em quantidade de matéria – óleo:ol = óleo/álcool em reações de esterificação e ác:ol = ácido graxo/álcool nas reações de esterificação.

Em face da necessidade de se investigar novos catalisadores para reações de esterificação e transesterificação, o presente trabalho torna-se bastante relevante, principalmente no contexto da produção do biodiesel, um combustível renovável que pode atender as demandas por combustíveis similares ao diesel de petróleo, emitindo menos poluentes na atmosfera, contribuindo para o desenvolvimento sustentável e um ambiente mais saudável.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral:

Investigar compostos baseados em nióbio insolúveis em álcoois e ácidos graxos que possam atuar em processos de catálise heterogênea para reações de esterificação de ácidos graxos, priorizando materiais e métodos de baixo custo, resultando em altas conversões de ésteres metílicos com elevada pureza.

2.2 Objetivos Específicos:

Conforme exposto inicialmente, a proposta do presente trabalho baseia-se na obtenção de sólidos para a reação de catálise heterogênea de esterificação. Desta forma os objetivos específicos são:

- estudar o comportamento de diferentes compostos, dentre eles, os sais, os complexos e os óxidos, envolvendo o nióbio, como possíveis sólidos para a transesterificação de óleos vegetais ou esterificação de ácidos graxos;
- investigar as melhores condições de reação, considerando alguns dos principais fatores envolvidos, como por exemplo: o tempo, a concentração do catalisador, a temperatura, a pressão e a razão molar álcool:óleo; para a transesterificação ou álcool:ácido graxo para a esterificação;
- estudar rotas de heterogenização de catalisadores em suportes inorgânicos dos compostos que *in natura* apresentem atividade catalítica, a fim de evitar a sua total ou parcial solubilização no meio de reação catalítica, facilitar a sua recuperação do meio de reação para posterior re-ativação e reutilização em novas etapas de reação, ou ainda, para facilitar a utilização dos sólidos em reatores de fluxo contínuo;
- estudar a possibilidade de re-uso dos sólidos catalíticos investigados, uma vez que os custos mais onerosos dos processos que utilizam catálise homogênea estão associados ao consumo do catalisador e
- dentre os compostos catalíticos investigados (*in natura* ou heterogenizados), selecionar alguns compostos para o estabelecimento de condições adequadas para investigar o uso na produção de ésteres etílicos e metílicos em escala maior que a de bancada (*scale up*), cujas dimensões serão estabelecidas de acordo com a

disponibilidade das espécies catalíticas e também da elaboração de reatores de dimensões adequadas em parceria com o Instituto Federal de Santa Catarina, Campus Chapecó (SC).

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Materiais

A Tabela 7 apresenta os reagentes e solventes empregados nesse trabalho.

Tabela 7. Reagentes e solventes empregados.

Reagentes/ Solventes	Marca	Pureza
Ácido clorídrico	Synth	P. A.
Ácido láurico	Vetec	P. A.
Álcool isoprílico	Vetec	P. A.
Amônia	Fisher Scientific	P. A.
Biftalato de potássio	Synth	P. A.
Dihexileter	Aldrich	Grau cromatográfico
Etanol	Quimis/Fisher Scientific	P. A./Grau cromatográfico
Fenolftaleína	Synth	P. A.
Hidróxido de sódio	Vetec	P. A.
Metanol	Carlo Erba/ Fisher Scientific	P. A./Grau cromatográfico
<i>n</i> -butilamina	Aldrich	P. A.
Óxido de nióbio comercial	Aldrich	P. A.
Pentacloreto de nióbio (NbCl ₅)	Aldrich	P. A.
Peróxido de hidrogênio	Aldrich	P. A.
Copolímero poli(etileno glicol)-bloco-poli(propileno glicol)-bloco-poli(etileno-glicol)	Aldrich	P. A.
Tetraetilortosiliciato	Fluka	P. A.

3.2 Equipamentos utilizados e metodologia de preparação das amostras para análises

A Tabela 8 apresenta os principais equipamentos empregados neste trabalho.

Tabela 8. Equipamentos utilizados.

Equipamento	Marca
Aagitador magnético com aquecimento	Corning PC – 420D/ Radleys
Analizador térmico simultâneo (STA) (TGA)	Perkin
Centrífuga 1000 rpm	Centribio
Cromatógrafo a gás (CG)	Agilent 6890
Difratômetro de raios X (DRX)	Bruker D8 Advanced
Espectrofotômetro na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	Biorad 3500 GX
Espectrofotômetro de refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS)	Nicolet IS50 – Thermo Scientific
Espectrofotômetro de refletância difusa na região do ultravioleta e visível (DRUV VIS)	Espectrofotômetro Thermo Scientific™ Evolution 201/220
Espectrômetro de fotoelétrons (XPS)	VG Microtech ESCA 3000
Estufas de 50 a 200 °C	Neouni
Microscópio eletrônico de varredura (MEV)	JEOL JSM 6360-LV
Microscópio eletrônico de transmissão (MET)	JEOL JEM 1200EX-II
Mufla	Quimis
Porosímetro	Quantachrome Nova 1200
Equipamento para dessorção com temperatura programada (Amônia-TPD)	ChemBET-3000 TPR/TPD

Para as análises dos sólidos preparados foram realizados os seguintes procedimentos de preparo de amostras de acordo com seus respectivos equipamentos:

Difratometria de raios X (DRX) – Parte das análises por DRX foram realizadas no difratômetro Shimadzu XRD-6000 operando a 40 kV e 40 mA (radiação Cu-K α , $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) com uma velocidade de varredura de 1° min^{-1} , na geometria Bragg-Bretano 0-2 θ (DQ-UFPR). As amostras foram preparadas a partir de uma suspensão de sólido em pequena quantidade de etanol depositadas em um vidro na forma de filme fino, secas e analisadas. Outra parte dos sólidos preparados foram analisados

no European Bioenergy Research Institute (EBRI) Aston University – Inglaterra – UK com o difratômetro PANalytical X'pertPro, operando com um detector X'Celerator e radiação Cu-K α para $2\theta = 0$ a 5° (ângulo baixo) e $2\theta = 10$ a 80° (ângulo alto) com fenda de proteção para o detector em baixo ângulo. As amostras foram depositadas em suportes de polímero adequado e analisadas automaticamente.

Espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) – Uma parte dos sólidos foram suspensos em etanol e colocados sobre um porta-amostras apropriado para a análise. As amostras foram mantidas sob vácuo por 24 horas para secagem. Os espectros foram registrados num equipamento VG Microtech ESCA 3000 sob 10^{-10} m bar de pressão de vácuo usando uma radiação de AlK α com resolução de 0,8 eV (Departamento de Física – UFPR). Outra parte dos sólidos foram analisados espectrômetro Kratos Axis HSi, operando com uma radiação monocromática AlK α (1486,7 eV). Os espectros foram tratados usando o software CasaXPS versão 2.3.15. As energias de ligação foram corrigidas pelo pico do C 1s a 284,5 eV (European Bioenergy Research Institute (EBRI) Aston University – Inglaterra – UK).

Espectrometria de energia dispersiva (EDS) - Análises de EDS foram efetuadas em um equipamento JEOL-JEM 1200 – 100 kV. Uma pequena quantidade de amostra foi colocada sobre uma fita de cobre em um porta-amostra e analisada (Centro de Microscopia da UFPR).

Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e visível com reflectância difusa (DRUV-VIS) - Os espectros eletrônicos das amostras de alguns dos sólidos preparados foram realizadas com o espectrofotômetro Thermo Scientific™ Evolution 201/220 no European Bioenergy Research Institute (EBRI) Aston University – Inglaterra – UK. As amostras dos sólidos foram acondicionadas em uma cela especial e, posteriormente, analisadas nos comprimentos de onda compreendidos entre 190-800 nm.

Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) - Os espectros vibracionais foram obtidos no espectrofotômetro BIO-RAD, 3500 GX na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} usando pastilhas de KBr. O espectro foi coletado com uma resolução de 4 cm^{-1} e acumulação de 32 scans (DQ-UFPR).

Porosimetria – As medidas de adsorção de N₂ foram obtidas no porosímetro Quantachrome Nova 4000e. Parte das amostras de sólidos foram submetidas à degaseificação à 120 °C durante a noite, previamente à análise. A área superficial foi calculada pelo método multi-pontos BET no intervalo de pressão relativa de 0,01-0,3. O diâmetro de poros e volumes foram calculados pela metodologia BJH (European Bioenergy Research Institute (EBRI) Aston University – Inglaterra – UK) (Anexo 1).

Espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho com Transformada de Fourier (DRIFTS) - Os espectros vibracionais foram obtidos no espectrofotômetro Nicolet IS50FT-IR Thermo Scientific™ na faixa de 400 a 4000 cm⁻¹. As amostras foram diluídas em KBr e acondicionadas em uma cela especial, o espectro foi coletado sob vácuo e acumulação de 64 scans (European Bioenergy Research Institute (EBRI) Aston University – Inglaterra – UK).

Caracterização de superfície de sólido utilizando molécula sonda: piridina - Adsorção de piridina e análise por DRIFTS: as propriedades ácidas de alguns dos sólidos preparados foram analisadas por DRIFTS após adsorção com piridina em temperatura ambiente sob vácuo. Aproximadamente 1 mL de piridina foi gotejado em cada amostra (100 mg) diluída em KBr e reservadas em uma estufa a vacuo durante a noite, a fim de eliminar o excesso de piridina. Posteriormente, os sólidos foram acondicionadas em uma cela especial, o espectro foi coletado sob vácuo e acumulação de 64 scans (European Bioenergy Research Institute (EBRI) Aston University – Inglaterra – UK).

Caracterização de superfície de sólido utilizando molécula sonda: *n*-butilamina - Alguns dos sólidos preparados foram pré-aquecidos em banho de silicone por 1h a 150°C (Figura 10). Posteriormente, conectou-se todo o sistema e iniciou-se a passagem de argônio, para arrastar os vapores de *n*-butilamina até o balão que continha o sólido, o processo de adsorção de amina foi mantido por 1 h. Após a realização da adsorção o sólido foi submetido à análise termogravimétrica (TGA) e FTIR

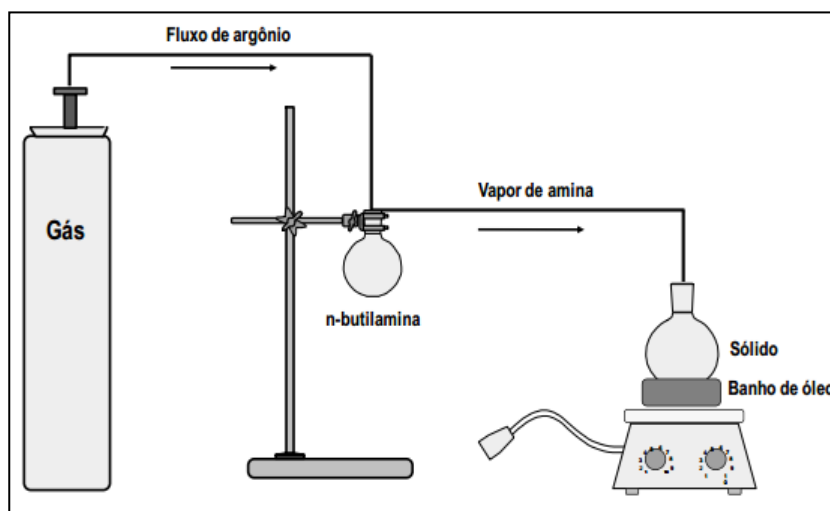


Figura 10. Ilustração do experimento de adsorção da *n*-butilamina nos sólidos catalíticos [56].

Dessorção com temperatura programada (NH₃-TPD) - Os sítios ácidos foram quantificados utilizando dessorção à temperatura programada em um equipamento Quantachrome CHEMBET-300 utilizando NH₃ pura (99,98%). Aproximadamente 50 mg das amostras foram desgaseificadas a 150 °C por pelo menos 2 h sub fluxo de He. Na sequência, a temperatura foi reduzida para 100 °C para prevenir a fisissorção de NH₃. Injetou-se 1 mL de NH₃ a cada 30 min, até ser observado um platô (saturação) da adsorção, que foi acompanhado por um detector de massas acoplado ao equipamento. Em seguida iniciou-se a dessorção de 100 até 750 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/mim. (European Bioenergy Research Institute (EBRI) Aston University – Inglaterra – UK).

Microscopia eletrônica de varredura (MEV) – Análises de MEV foram efetuadas em um equipamento JEOL-JEM 1200 – 100 kV. Uma pequena quantidade de amostra foi colocada sobre um porta-amostra, sendo então metalizada (depositada uma pequena quantidade de ouro) e analisada no modo varredura (Centro de Microscopia da UFPR).

Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) - As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas em um equipamento Electron Microscope JEOL JEM 1200 operando a 110 kV. As amostras foram preparadas adicionando-se

uma gota de uma suspensão em etanol de cada amostra, previamente preparada, em grades de cobre recobertas com filme de carbono, seguido da secagem do solvente ao ar e à temperatura ambiente (Centro de Microscopia da UFPR).

3.3 Metodologia

3.3.1 Processo de heterogenização de espécies de Nb em sílica amorfa obtida pelo processo sol-gel hidrolítico ácido ($\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$)

O sólido de sílica contendo o catalisador heterogenizado, $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$, foi preparado por meio da reação de hidrólise e condensação do tetraetilortosilicato (TEOS) conforme metodologia descrita na literatura [54]. As etapas da síntese podem ser acompanhadas na sequência: a um balão de duas bocas adicionou-se 21 mL de TEOS, 21 mL de álcool isopropílico e 2,4 mL de HCl (3,5 mol/L). Após o sistema entrar em refluxo ($\sim 83^\circ\text{C}$), adicionou-se 4,4 g de pentacloreto de nióbio (NbCl_5) e a suspensão de reação permaneceu sob agitação constante durante 3 h. Após essa etapa, retirou-se o aquecimento e manteve-se o sistema por agitação constante por 3 h com a adição de solução de 1,2 mL de HCl (3,5 mol/L). Ao final do tempo de reação transferiu-se todo o conteúdo do vaso de reação para um béquer, onde a reação prosseguiu sob agitação e aquecimento brandos observando-se a formação de um gel. Posteriormente, o gel alterou-se para o aspecto vítreo de cor bege pouco intensa. O sólido formado foi triturado e macerado, sendo lavado por 24 h em extrator de Soxhlet com etanol. A secagem ocorreu à temperatura ambiente.

A Figura 11 mostra o fluxograma simplificado do procedimento experimental empregado na síntese do $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$.

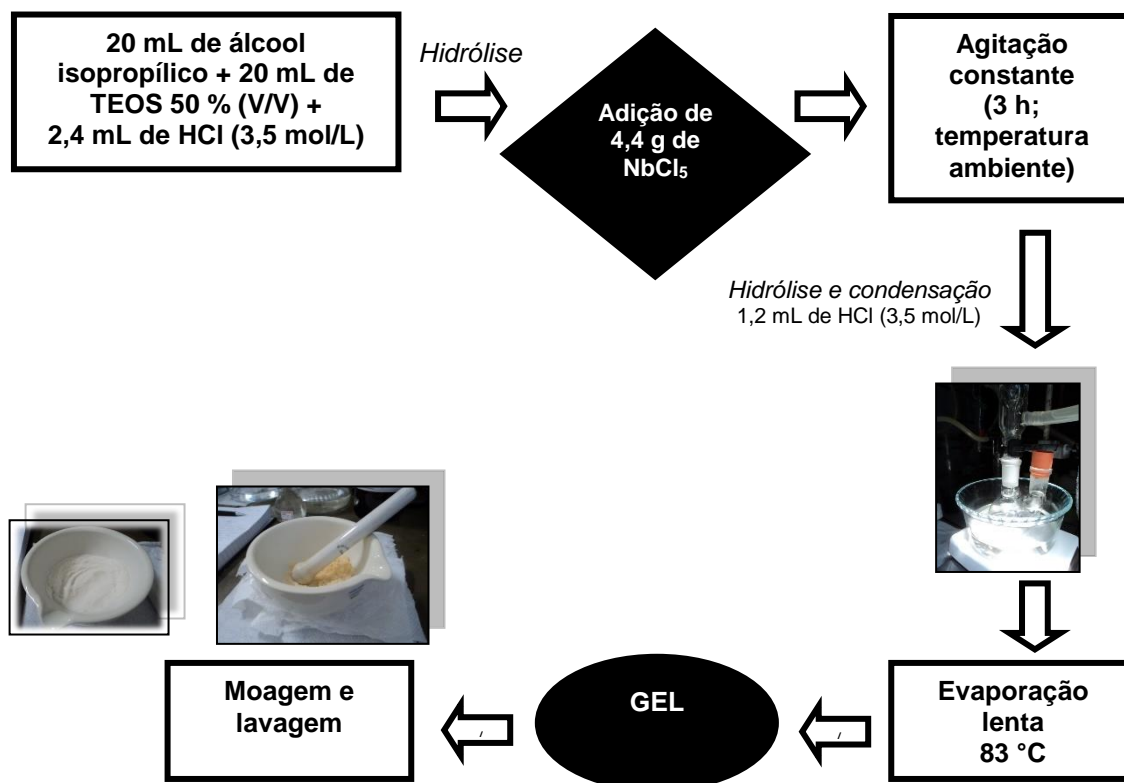


Figura 11. Fluxograma do preparo do sólido $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$.

Após secagem, o sólido obtido foi caracterizado por diferentes técnicas: isotermas de adsorção/dessorção de N_2 (BET/BJH); difratometria de raios X (DRX); espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR); espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS); espectroscopia dispersiva de raios X (EDS); microscopia eletrônica de varredura (MEV); determinação dos sítios ácidos (adsorção de *n*-butilamina) e análise termogravimétrica (TGA).

3.3.2 Processo de heterogenização de espécies de Nb em sílica mesoporosa do tipo SBA-15 (SBA-15Nbxy)

A primeira etapa desse processo ocorre por meio da preparação da sílica mesoporosa SBA-15. A síntese desse sólido foi realizada de acordo como o trabalho reportado por Zhao *et al.* em condições hidrotérmicas [69,70]. 16 g do surfactante Pluronic P123 foi dissolvido em 500 mL de solução de HCl 1,9 mol/L em um frasco de polietileno em temperatura ambiente. Depois de completada a dissolução, a

mistura foi aquecida a 35 °C e 28 g de TEOS foi adicionado gota à gota. Então, a solução foi agitada vigorosamente por 24 h e envelhecida por 48 h a 80 °C. O produto foi recuperado por filtração e seco ao ar. O surfactante foi removido por calcinação a 550 °C por 5 h (Figura 12).

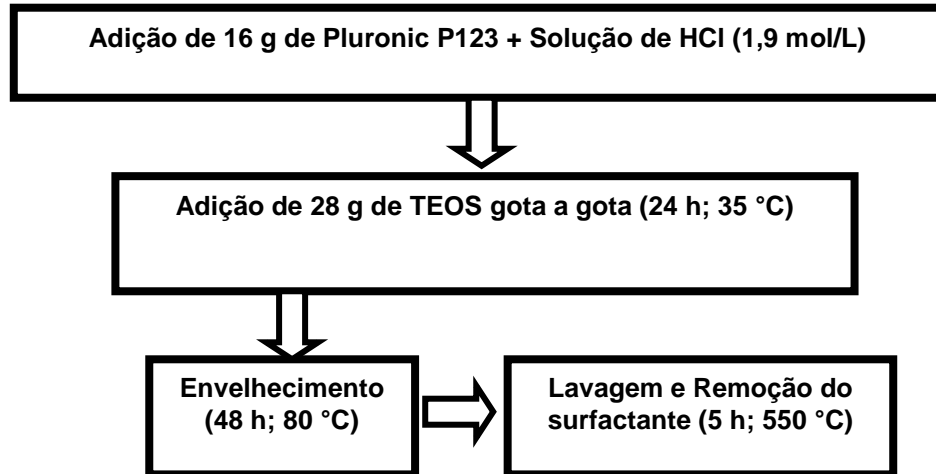


Figura 12. Fluxograma das etapas de preparação da SBA-15.

Para a preparação da série de catalisadores SBA-15Nbxy empregou-se a metodologia de impregnação aquosa, usando etanol como solvente, de acordo com procedimento experimental, similar àquele reportado por Chae *et al.* [117]. À SBA-15 (3 g) foi adicionado a 30 mL de H₂O desionizada e 20 mL de etanol em quatro diferentes percentuais em massa (x= 2, 8, 16 e 32% m/m) do precursor NbCl₅ preparado em condições inertes.

As misturas permaneceram sob agitação durante 24 h em temperatura ambiente, passando pelo envelhecimento até evaporação completa do solvente. Os sólidos foram divididos em três séries de acordo com as respectivas temperaturas de calcinação (y=500, 600 e 800 °C) conforme mostra a Figura 13.

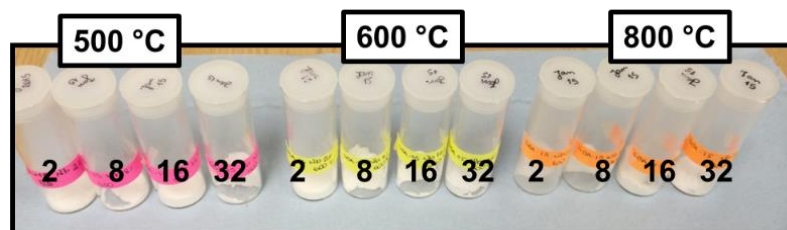


Figura 13. Sólidos resultantes do processo de impregnação aquosa (SBA-15Nb).

Os sólidos obtidos após calcinação foram caracterizados por diferentes técnicas: isotermas de adsorção/dessorção de N₂ (BET/BJH); difratometria de raios X de pó (DRX); espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta visível por refletância difusa (DRUV VIS); espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS); espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR); determinação de sítios ácidos de Brönsted/Lewis com adsorção de piridina e avaliação por espectroscopia vibracional na região do infravermelho com refletância difusa (DRIFTS); imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3.3.4 Preparação de nanopartículas de óxido nióbio (Nb₂O₅)

As nanopartículas de óxido de nióbio foram preparadas de acordo com a metodologia semelhante a proposta por Uekawa *et al.* pelo método hidrotérmico, seguido de coprecipitação [90]. O precursor de Nb empregado foi o NbCl₅.

O NbCl₅ (5 g) foi dissolvido em 10 mL de etanol e uma solução amarelo clara foi obtida. À solução de NbCl₅ foi adicionada uma solução aquosa de NH₃ (0,3 mol/L). Neste ponto foi obtido um precipitado branco sendo denominado ácido nióbico (Nb₂O₅·*n*H₂O). O precipitado foi separado da solução por centrifugação (3000 rpm; 5 min.), após essa etapa, o sólido foi lavado quatro vezes para remoção de impurezas presentes no precipitado. O ácido nióbico foi então disperso em uma solução de H₂O₂ (30 %) na razão molar 1:10 (Nb⁵⁺:H₂O₂). Em seguida o sólido foi mantido sobre agitação por 5 min. em banho de gelo, uma solução amarelo transparente foi obtida, sendo denominado de solução de peroxo-nióbio. A representação das etapas de síntese pode ser seguida na Figura 14.

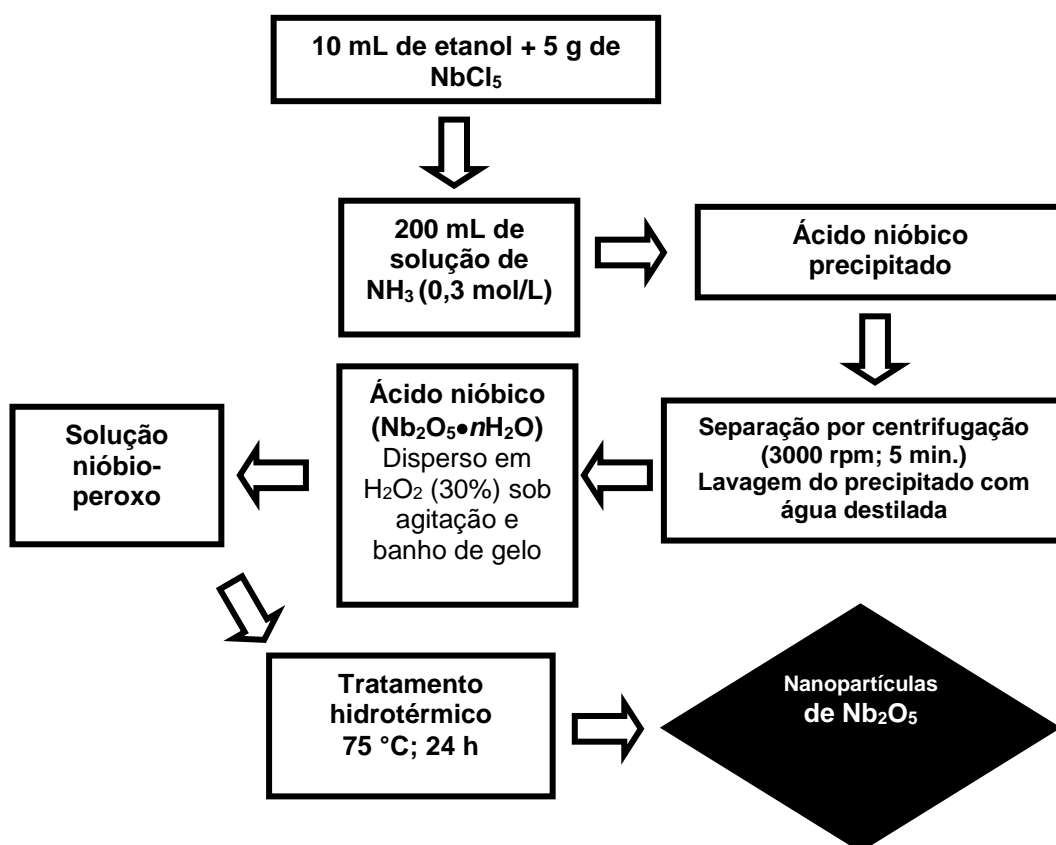


Figura 14. Fluxograma das etapas de preparação das nanopartículas de Nb₂O₅ [90].

Os sólidos após processo de calcinação, foram caracterizados por diferentes técnicas: isotermas de adsorção/dessorção de N₂ (BET/BJH); difratometria de raios X de pó (DRX); espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS); espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR); determinação de sítios ácidos de Brönsted/Lewis com adsorção de piridina e avaliação por espectroscopia vibracional na região do infravermelho com refletância difusa (DRIFTS); temperatura programada de dessorção - amônia-TPD, imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) e imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3.3.5 Reações de esterificação do ácido láurico com metanol

O sólido SiO₂/Nb₂O₅ foi investigado como catalisador em reação de esterificação do ácido láurico com metanol sob condições solvotérmicas. Para a realização das reações químicas as seguintes condições foram adotadas: razão ácido:álcool (1:6; 1:12; 1:24); concentração mássica de catalisador (5%);

temperatura (120 °C) e tempo (6 h). Foram efetuadas também reações nas mesmas condições sem a presença do catalisador $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ e com a presença de sílica, sendo denominadas reações controle. As reações foram realizadas em vaso de teflon, de aproximadamente 8 mL de volume, encamisado por uma estrutura de aço inoxidável, em banho de silicone (Figura 15). Ao final da reação, o reator foi retirado da fonte de calor e mantido em repouso até atingir a temperatura ambiente. A solução de reação foi centrifugada (15 min. a 4000 RPM) para promover a separação de fases (sólido de cor bege e solução de éster metílico, metanol excedente e ácido em excesso). O sobrenadante foi submetido à evaporação do metanol (em evaporador rotativo) sob temperatura controlada. A quantidade de ácido restante após a reação foi determinada por meio de titulação com NaOH 0,01 mol L^{-1} (previamente padronizado), considerando a norma AOCS Ca-5a-40 [118].

O sólido catalítico foi recuperado da reação, lavado três vezes com etanol P.A., seco e armazenado em um dessecador sob vácuo para ser reutilizado em testes de reciclagem do catalisador.

Com o propósito de avaliar a possibilidade de reuso do catalisador sólido foi realizada a reação de esterificação do ácido láurico em metanol, nas mesmas condições de reação apresentadas anteriormente, bem como, a quantificação da acidez residual foi determinada por titulação [118].



Figura 15. Reator em aço inoxidável (esquerda) e o vaso de teflon (direita) utilizados para as reações de esterificação do ácido láurico em metanol.

3.3.6 Reações de esterificação do ácido propiônico com metanol

Os sólidos da série SBA-15Nbxy foram testados em reações de esterificação do ácido propiônico na presença de metanol, de acordo com as seguintes condições de reação: ácido propiônico (10 mmol); metanol - razão molar 30:1 em relação ao ácido; 50 mg de catalisador; 0,5 mmol de di-hexiléter utilizado como padrão interno;

T = 60 °C e sob refluxo. Foram coletadas alíquotas em diferentes tempos e analisadas por cromatografia gasosa (CG). Os testes catalíticos também foram realizados para amostras de SBA-15, óxido de nióbio comercial (Nb_2O_5 comercial) e na ausência de catalisador.

O sólido que representa as nanopartículas de Nb_2O_5 foi testado em reação de esterificação do ácido propiônico na presença de metanol, de acordo com as seguintes condições de reação: ácido propiônico (10 mmol); metanol - razão molar 30:1 em relação ao ácido; 50 mg de catalisador; 0,5 mmol de di-hexiléter (padrão interno); T = 60 °C; sob refluxo. Foram coletadas alíquotas em diferentes tempos e analisadas por cromatografia gasosa (CG).

Os experimentos de reciclagem foram realizados com o sólido que apresentou a melhor atividade catalítica - SBA-15 Nbxy (x = 2% m/m; y = 500°C), assim como, para as nanopartículas de óxido de nióbio.

As condições adotadas para as reações de esterificação ocorreram sob condições solvotérmicas (Figura 15), de acordo com as seguintes condições de reação: 50 mg de catalisador; 10 mmol de ácido propiônico; 6,25 mL de metanol (razão molar MeOH:ácido = 15); a 120 °C; durante 4 h de reação. A determinação da acidez resultante seguiu os procedimentos relatados anteriormente (norma AOCS Ca-5a-40) [118].

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Processo de heterogenização de espécies de Nb em sílica amorfa obtida via processo sol-gel hidrolítico ácido ($\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$)

A preparação de misturas de óxidos do tipo $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ tem sido intensivamente investigada na literatura e tem levado a inúmeras aplicações em Catálise [119-121].

Para a obtenção do sólido $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$, empregou-se como precursor de Nb, o composto NbCl_5 . As reações de hidrólise e condensação ocorreram simultaneamente, bem como a adição do precursor metálico de interesse. O pH de reação foi controlado, em meio fortemente ácido de acordo com a metodologia semelhante à proposta por Ribeiro *et al.* [54].

A adsorção física de N_2 é uma técnica importante para determinar as propriedades texturais de materiais catalíticos. De acordo com Teixeira e colaboradores o estudo do fenômeno da adsorção é feito com o objetivo de se obter informações sobre a área específica e a estrutura porosa de um sólido [122]. O sólido $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ revelou, segundo a classificação da IUPAC, isoterma de adsorção/dessorção do tipo I (Figura 16).

A Tabela 9 destaca algumas das características texturais para o sólido $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ em comparação com a sílica amorfa. Por meio da equação BET (Brunauer-Emmett-Teller) (Anexo 1) o volume e diâmetro médio dos poros foram calculados.

Tabela 9. Resultado de análise textural do sólido $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ preparado.

Sólido	Área superficial específica / m^2g^{-1}	Diâmetro de poro médio /nm	Volume de poro / cm^3g^{-1}
SiO_2 (amorfa) [124]	370	2,20	0,20
$\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$	207,33	2,22	0,11

A Figura 16 mostra a isoterma do tipo I para o sólido $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ que de acordo com os estudos de Brunauer e colaboradores na década de 1940 relaciona-se a um material microporoso, formando uma monocamada completa [123].

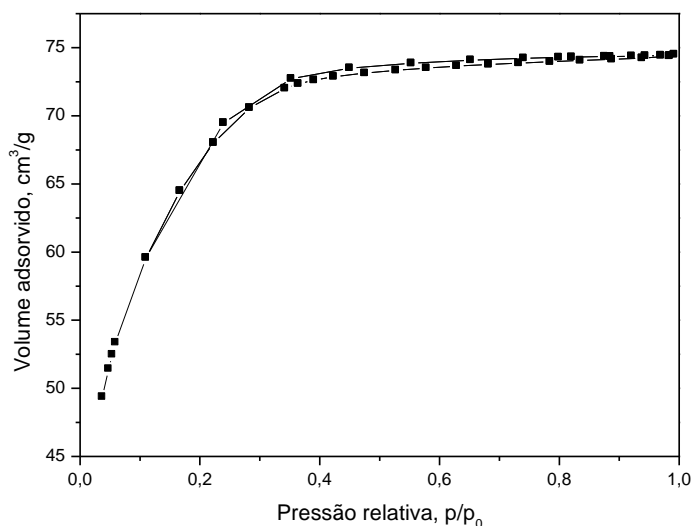


Figura 16. Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 do sólido $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$.

O sólido classificado por microporoso mostrado na Figura 16 apresenta na primeira região da curva uma inclinação quase vertical, isso se deve à facilidade de adsorção dos poros com diâmetros menores do que 2 nm. Entretanto, após o preenchimento total dos microporos, a curva mostra uma região quase constante, voltando a crescer a medida que o fenômeno da condensação começa a ocorrer [122].

Os resultados obtidos para o sólido $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ (Tabela 9) em comparação a sílica amorfa [124], obtida pelo mesmo procedimento experimental, mostram que a área superficial diminui, assim como, o diâmetro e o volume do poro. Esses resultados já eram esperados, uma vez que a presença das espécies de Nb deve estar de alguma forma interagindo com a rede de sílica amorfa. Nesse sentido, o suporte (sílica) parece desempenhar um papel importante na estabilização das espécies de Nb dispersas o que pode estar relacionado a interação $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ por meio de interações do tipo Nb-O-Nb, nas quais o Nb pode tomar o lugar de alguns átomos de Si na rede [125].

O ponto de inflexão, correspondente ao término da primeira camada adsorvida, recobrando toda a superfície do material, encontra-se acima de 0,9 (pressão relativa p/p_0), mostrado na curva apresentada na Figura 9, sugere estreitamento do tamanho de poros [126]. Os resultados encontrados aqui são consistentes aos relatos observados na literatura [55,127]. Dentre os fatores levantados pelos autores, a metodologia de síntese, é destacada como uma das influências mais importantes nas propriedades que o material resultante apresentará,

destacando-se o controle do pH do meio de reação. A elevada acidez empregada no método resulta em partículas com tamanhos reduzidos que são estimadas na faixa de 0,5 a 3 nm, conforme foi observado pelo tipo de isoterma apresentada.

O difratograma de raios X (Figura 17) do sólido $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ sintetizado exibe um halo localizado entre 15 e 30° (2θ), típico de compostos amorfos, resultado da dispersão dos ângulos e distâncias de ligações na unidade estrutural. A ausência de qualquer espécie cristalina no padrão de difração do sólido $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ sugere que as espécies de Nb encontram-se altamente dispersas na rede sílica, sendo provável que os cristalitos de Nb_2O_5 estejam em uma escala menor do que 2-3 nm, tamanho no qual encontra-se no limite de detecção da radiação Cu-K α , em acordo ao observado pelos resultados de adsorção/dessorção de N_2 [55,127,128].

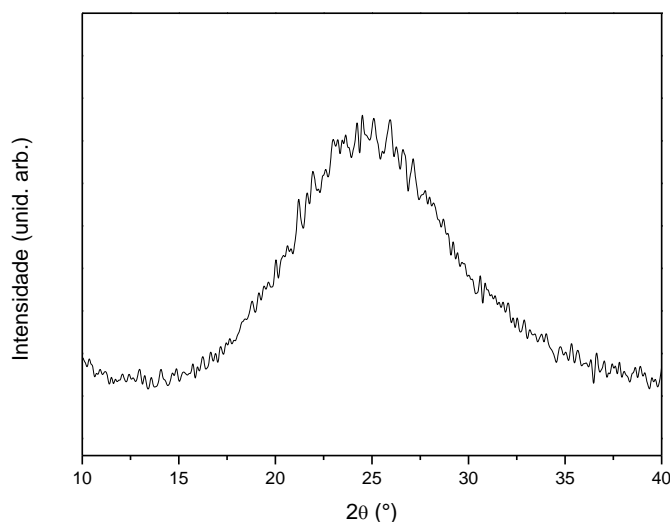


Figura 17. Difratograma de raios X do sólido $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$.

Comparando-se o resultado obtido por DRX com outros trabalhos relatados na literatura pode-se inferir que o Nb_2O_5 se encontra disperso na rede de sílica, fato esse reconhecido também por não ter havido nenhum tipo de tratamento térmico da amostra, tampouco a variação da concentração de Nb [106,125-130].

A técnica de espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e visível por refletância difusa (DRUV VIS) foi utilizada de forma complementar à medida de DRX na tentativa de melhor caracterização dos materiais preparados.

Conforme observado na Figura 17 não houve o aparecimento de reflexões correspondente às espécies de Nb na matriz de sílica, especialmente em relação à

formação de partículas na forma polimérica. Essa observação vem ao encontro aos dados obtidos por meio da técnica de DRUV VIS em que o sólido foi analisado.

Pela Figura 18 pode-se observar uma banda alargada que encobre duas bandas menores, de baixa resolução, a primeira delas em 220 nm e, a segunda em 252 nm.

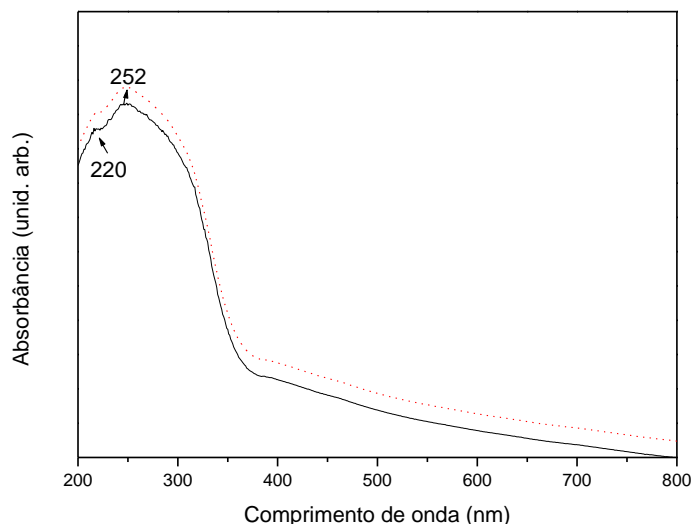


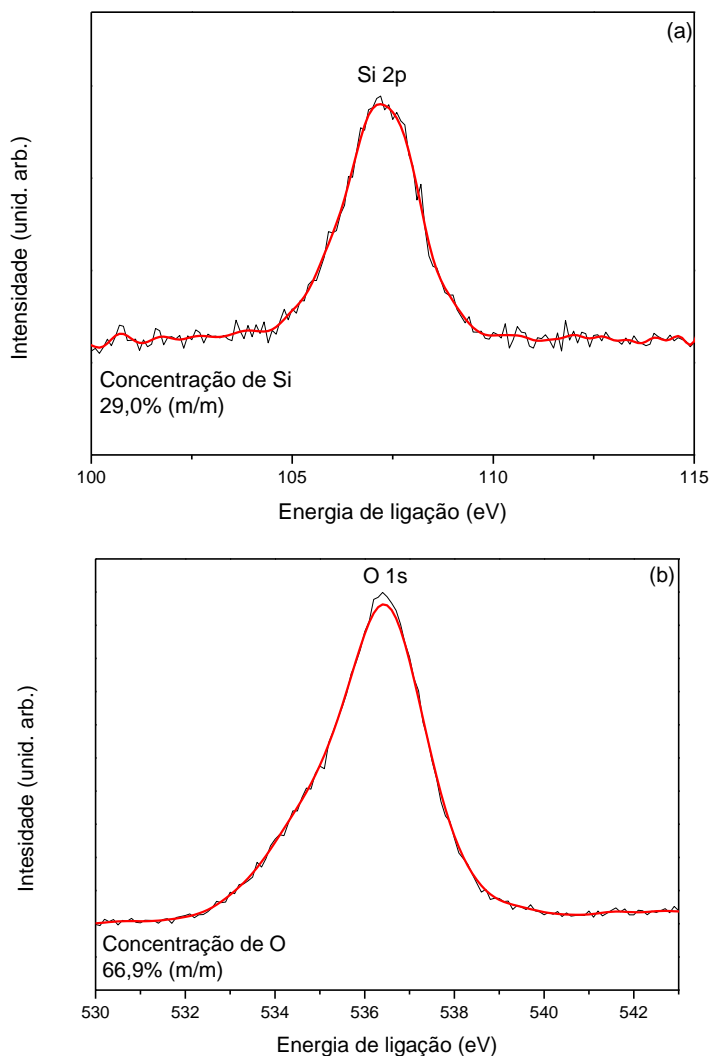
Figura 18. Espectro de DRUV VIS do sólido $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$.

Em 2001, Ziolk e colaboradores realizaram estudos de EPR e FTIR e identificaram duas espécies distintas de Nb na matriz de sílica [131]. A primeira delas foi atribuída a espécie do tipo Nb^{5+} (220 nm) e, a segunda, NbO^{5-} (252 nm). Possivelmente, tais espécies estariam presentes no material interagindo com a rede de sílica, podendo inclusive estar ocupando algumas posições do Si na rede, ou ainda, realizando ligações do tipo Nb-O-Nb na superfície [126]. Por outro lado, os autores observaram a ausência de uma banda em 330 nm, sugerindo a não formação de espécies Nb na forma polimérica [131-133]. Para sólido $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ nenhuma banda pronunciada foi observada nessa região (Figura 18). Esse fato fortalece o que já foi constatado por DRX, ou seja, ausência de reflexões relacionadas a espécies cristalinas maiores do que 2 nm na rede de sílica [134].

Por meio da espectroscopia dispersiva de raios X (EDS), avaliou-se a presença dos elementos químicos presentes na amostra do sólido $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$, mostrando a relação entre contagem (número de fótons recebidos) e os picos de energia em KeV, relacionados a aqueles elementos [135]. Nessa análise observou-se um pequeno percentual atômico do metal Nb presente na amostra (1,78%). A

análise também revelou a presença dos elementos químicos Si (27,6%) e O (70,62%).

A espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) foi empregada para obter algumas informações sobre a composição química e a estrutura da superfície do sólido. Esse método de caracterização é importante, pois leva ao entendimento das possíveis interações entre o catalisador e os reagentes durante o curso da reação [135].



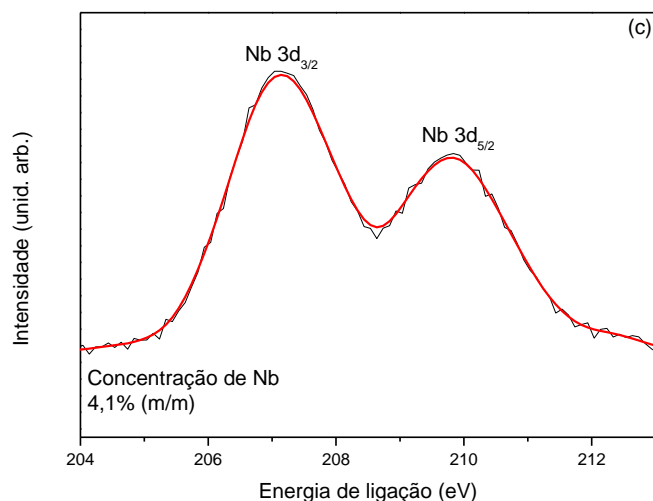


Figura 19. Espectros de XPS das regiões Si 2p (a), O 1s (b), e Nb 3d (c).

De acordo com os dados obtidos pelo XPS observou-se a seguinte relação atômica: Si (29,0%); O (66,9%) e Nb (4,1%). Tal relação sugere a existência de uma maior dispersão do metal na superfície do suporte, na forma de óxido, conforme mostra Figura 19 (a-c), bem como, quando comparado a diferença entre o percentual de 1,78% encontrado pela técnica de EDS.

Os valores das energias de ligação de 107,2 eV são típicos de elétrons de Si 2p em sílica com o aparecimento de um sinal simétrico (Figura 19 a).

A região de elétrons de O 1s mostra um sinal simétrico com energia de ligação de 536,4 eV, próximo ao observado para o oxigênio em sílica, confirmando a ausência de partículas de Nb₂O₅ segregadas na forma polimérica na superfície externa do suporte (Figura 19 b).

Os sinais do duplete dos elétrons de Nb 3d foram observados em 207,1 eV (3d_{3/2}) e 209,8 eV (3d_{5/2}) (Figura 19 (c)), os quais são característicos de Nb (V) [136,137]. Estes resultados são consistentes com os dados observados anteriormente por DRX e DRUV VIS.

Na análise por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR), (Figura 20) o sólido SiO₂/Nb₂O₅ mostrou bandas na região de 500 a 4000 cm⁻¹.

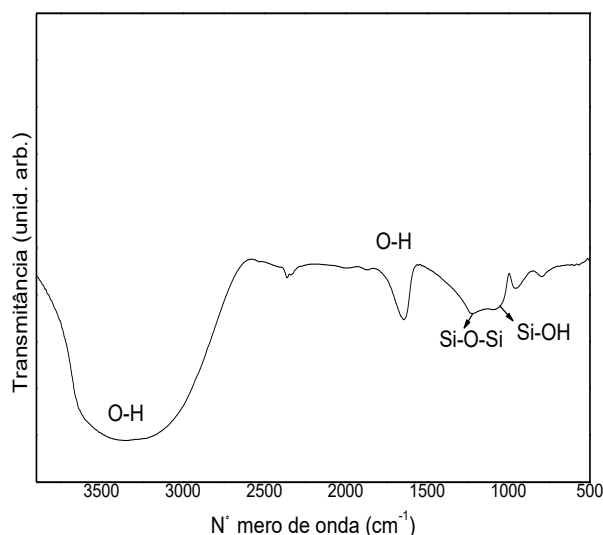


Figura 20. Espectro de FTIR do sólido $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$.

O espectro apresenta bandas características de sílica, dentre elas: a) uma banda alargada entre 3700 a 3000 cm^{-1} , a qual é atribuída ao estiramento O-H dos grupos silanóis; b) duas bandas intensas relacionado aos estiramentos assimétricos dos grupos siloxanos (ν_{as} Si-O-Si) em 1200 e 1100 cm^{-1} ; c) uma banda relacionada ao estiramento silanol Si-OH em 900 cm^{-1} ; d) uma banda em 920 cm^{-1} , atribuída ao estiramento simétrico dos grupos siloxanos (ν_{sim} Si-O-Si); e) um pico relacionado à vibração (δ O-Si-O) em 480 cm^{-1} e f) uma banda em torno de 1650 cm^{-1} , atribuída às vibrações angulares das moléculas de água [138].

Os resultados dessa análise estão apresentados na Tabela 10 de forma resumida.

Tabela 10. Atribuição das principais bandas observadas no espectro de FTIR do sólido $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$.

Sólido $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$	Atribuições [138]
Banda larga entre 3750 a 3000 cm^{-1}	Estiramento O-H de grupos silanóis e moléculas de H_2O remanescentes
Dois picos intensos em 1200 e 1100 cm^{-1}	Estiramento assimétrico dos grupos siloxanos Si-O-Si
Uma banda em torno de 1650 cm^{-1}	Vibrações angulares das moléculas de H_2O

Observa-se no espectro somente as bandas características da sílica (Tabela 10). As bandas referentes a vibrações moleculares do composto Nb_2O_5 não foram observadas com nitidez, pois as mesmas encontram-se na região de 790 cm^{-1} a 940 cm^{-1} confundindo-se com as diversas bandas de grande intensidade referentes aos modos vibracionais da sílica (Si-O) [134,138,139].

A Figura 21 mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o sólido $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$. São observados aglomerados de pequenas partículas com morfologia irregular. Ao nível de ampliação/resolução empregado pela técnica não foi possível observar a uniformidade da distribuição do óxido do metal na superfície, conforme havia sido sinalizado pelas técnicas de DRX, XPS e EDS.

Entretanto, levando em consideração a capacidade dos grupos siloxanos presentes na matriz de sílica em formar ligações covalentes fortes, como por exemplo, Si-O-Nb-OH , acredita-se que tais espécies estejam dispersas ao longo da superfície da sílica, mesmo não sendo observadas com nitidez.

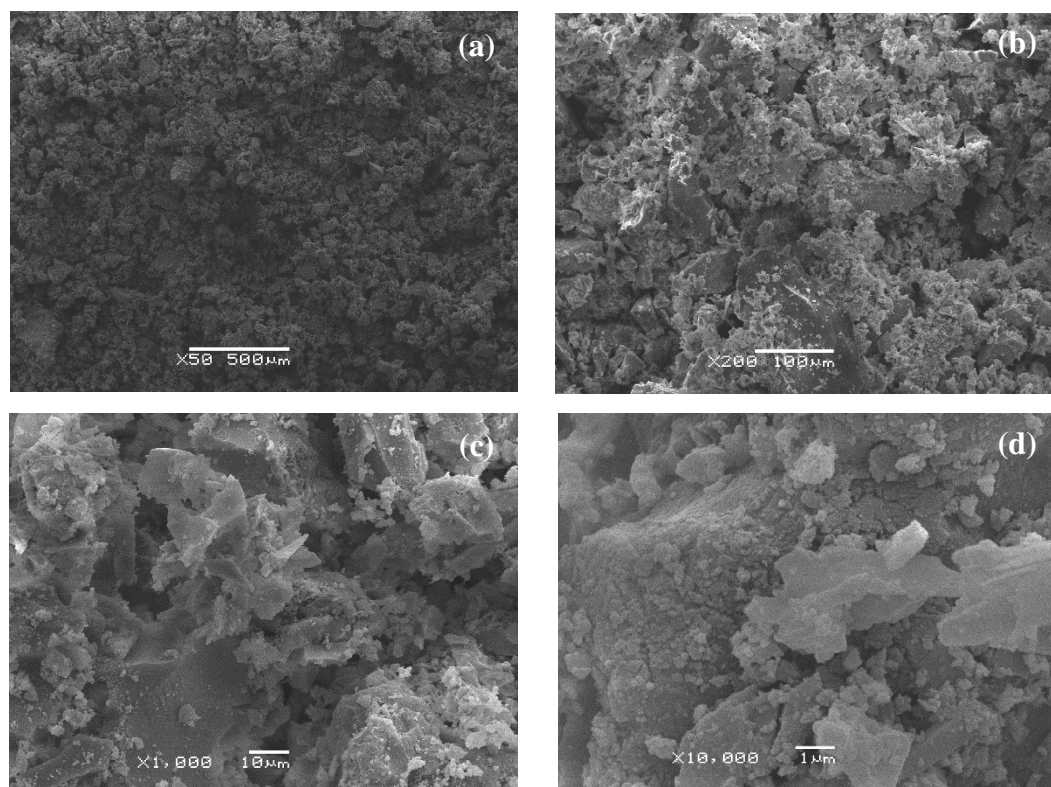


Figura 21. Imagens de microscopia eletrônica de varredura do sólido $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ em diferentes magnificações.

A caracterização da superfície de sólidos utilizando moléculas sonda é utilizada para o estudo de propriedades químicas da superfície de catalisadores sólidos. Os conceitos clássicos de acidez de Brönsted-Lowry e de Lewis auxiliam na avaliação da acidez de um sólido, ou seja, segundo a capacidade de doar um próton ou de aceitar elétrons, respectivamente [140].

A medida da acidez do sólido $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ foi realizada por meio da análise da adsorção de molécula sonda *n*-butilamina, na superfície do sólido [141-145]. Nesse método o sólido foi impregnado com a base e, posteriormente, analisado por duas técnicas diferentes: espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e análise termogravimétrica (TGA).

A Figura 22 mostra o espectro de FTIR para o sólido $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ o qual apresenta uma banda característica para os sítios ácidos de Lewis (L) na região de 1645 cm^{-1} , assim como, em 1475 cm^{-1} uma banda típica correspondente aos sítios ácidos de Brönsted-Lowry (B). Além disso, pode-se observar na região de 2800 a 3200 cm^{-1} uma banda alargada devido às ligações de hidrogênio dos grupos silanóis com e a amina. Os estiramentos simétricos (ν_s) CH_2/CH_3 e assimétricos (ν_{as}) CH_2/CH_3 da cadeia carbônica da *n*-butilamina também foram observados [143].

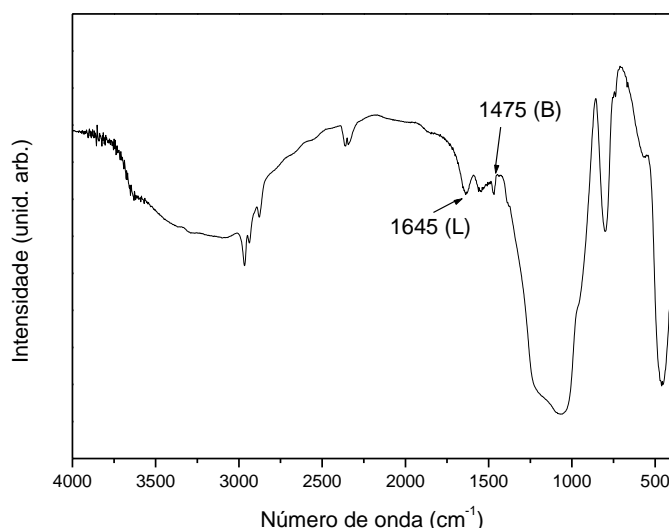


Figura 22. Espectro de FTIR impregnado por moléculas de *n*-butilamina para o sólido $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$.

De acordo com a literatura, a análise termogravimétrica de amostras adsorvidas com moléculas sonda, como por exemplo, a *n*-butilamina, apresentam

quatro estágios de dessorção com faixas de temperatura aproximadas para o fenômeno da termodessorção: a) 30 a 110 °C relacionado à moléculas de *n*-butilamina fisissorvidas na superfície do sólido; b) 110 a 210 °C relacionado à *n*-butilamina quimissorvida em sítios ácidos de fraca intensidade; c) 210-330 °C relacionado à *n*-butilamina quimissorvida em sítios ácidos de média intensidade e, d) 330 a 600 °C relacionado à *n*-butilamina quimissorvida em sítios ácidos de forte intensidade [142,145,146].

A Figura 23 mostra a perda de massa em apenas quatro intervalos de temperatura de dessorção para a interação entre a *n*-butilamina e o sólido catalítico. O primeiro evento foi localizado na faixa de temperatura de 48 a 120 °C que é comparável às moléculas de *n*-butilamina fisissorvidas na superfície do catalisador, correspondendo a uma pequena perda de massa de 0,46%. O segundo evento na faixa de temperatura de 120 a 400 °C, sugerindo sítios ácidos de média intensidade com 13,40% de perda de massa. Na sequência, o terceiro evento, de 400 a 600 °C o que sugere sítios ácidos de média intensidade, totalizando 2,49% de perda de massa. Por fim, na faixa de temperatura de 700 a 800 °C, envolvendo 0,78% de perda de massa, podendo ser atribuída a sítios ácidos de forte intensidade.

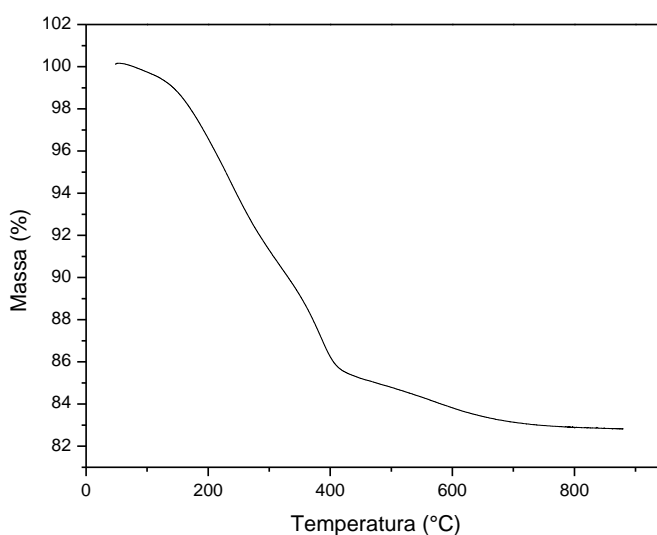


Figura 23. Curva termogravimétrica do sólido $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$, com moléculas de *n*-butilamina adsorvida.

Para determinação da acidez total foi considerado que um mol de *n*-butilamina quimissorvida na amostra do sólido $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ corresponde a um mol de

sítios ácidos de acordo com trabalho previamente realizado por Melo e colaboradores [142,145].

Os cálculos para estimar a quantidade de matéria de *n*-butilamina desorvida durante a programação térmica levou em consideração a massa inicial da amina, bem como, sua massa molar 73,14 g/mol. Assim, por meio da expressão abaixo (concentração de sítios ácido), estimou-se a concentração e distribuição dos sítios ácidos:

$$\text{Concentração de sítios ácido} = \frac{\text{número de mol da amina desorvida}}{\text{massa da amostra}}$$

Com posse das atribuições de regiões de desorção de *n*-butilamina definidas com as respectivas faixas de temperaturas de desorção, além da concentração dos sítios ácidos determinadas foi possível reunir os resultados de acidez para o sólido SiO₂/Nb₂O₅, conforme mostra a Tabela 11.

Tabela 11. Concentração dos sítios ácidos por estágio de desorção para o catalisador SiO₂/Nb₂O₅.

Sólido	Fisissorção	Quimissorção	Quimissorção	Quimissorção
		fraca	média	forte
		48-120 °C	120-400 °C	700-800 °C
			400-600 °C	
mol de sítios ácidos/g de sólido				
SiO ₂ /Nb ₂ O ₅	6,3x10 ⁻⁵	1,51x10 ⁻²		3,69x10 ⁻²
Acidez total = 5,21x10 ⁻²				

Os resultados relacionados a sílica amorfa não estão aqui apresentados, pois o espectro de FTIR não mostrou as bandas características de adsorção de *n*-butilamina, entretanto, por meio da análise de TGA foi possível estimar a concentração dos sítios ácidos totais estimado na ordem de 6,33x10⁻⁴ mol/g. Esse resultado é importante, pois confirma a expectativa na preparação de catalisadores sólidos, no qual a acidez é incrementada pela presença de espécies metálicas

dispersas, e conseqüentemente, na melhora da atividade catalítica, a qual será discutida posteriormente.

De acordo com Jenhg e colaboradores a estrutura molecular das espécies de Nb na superfície da sílica depende também da concentração de Nb, com isso, ambos os sítios ácidos, de Brönsted-Lowry e de Lewis, podem ser observados na mistura de óxido [147].

Investigação catalítica do sólido $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$

O sólido $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ foi avaliado como catalisador em reação de esterificação do ácido láurico com metanol de acordo com as seguintes condições de reação: concentração mássica de catalisador (5%); temperatura (120 °C), tempo (6 h) e diferentes razões molares ácido:álcool (1:6; 1:12; 1:24). Reações controle (usando somente sílica SiO_2 e também somente com o ácido e o álcool, sem qualquer catalisador) foram também realizadas nas mesmas condições e apresentaram conversões inferiores a 30%.

Os resultados de conversão do ácido ao éster obtidos quando o sólido de $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$, foi usado como catalisador, em diferentes razões em quantidade de matéria ácido:álcool, estão mostradas na Figura 24.

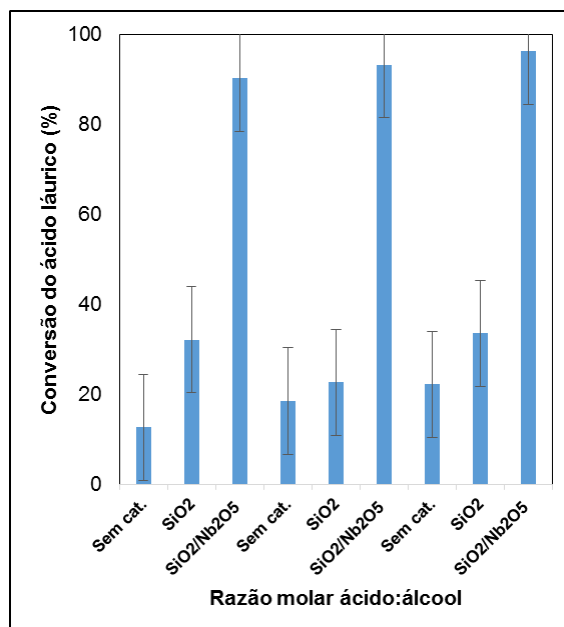


Figura 24. Resultados da reação de esterificação do ácido láurico por metanol utilizando o sólido $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ como catalisador.

Os resultados catalíticos de conversão do ácido ao éster metílico na presença do catalisador e nas condições mencionadas mostraram valores elevados, superiores a 90%, em diferentes relações de ácido:álcool. Esses valores altos se comparado aos resultados encontrados para as reações controle (inferiores a 30% de conversão) sugerem que a modificação química realizada na rede de sílica pela adição de nióbio, durante o processo de preparação do sólido, leva a um aumento no número de sítios ácidos, tanto para os sítios de Brönsted-Lowry quanto para os de Lewis, visto que a reação catalítica depende da presença e quantidade desses sítios.

Além disso, grande excesso do álcool em relação ao ácido pode favorecer a melhor permeação dos reagentes pela superfície do catalisador facilitando o processo de catálise. Frequentemente é observado que em processos catalíticos de fase heterogênea uma maior razão de álcool é necessária [20,21].

Os sítios ácidos de Brönsted-Lowry estão associados à presença de grupos hidroxila na superfície da sílica, enquanto que os sítios de Lewis se devem ao elevado estado de oxidação do metal na superfície do suporte, confirmado pela análise de XPS. Além disso, as espécies de Nb na sílica, podem incrementar a acidez de Brönsted-Lowry.

Dessa forma, as interações entre as espécies de nióbio e a superfície do suporte sílica conferem modificações do ponto de vista químico e físico ao sólido catalisador, interferindo no comportamento catalítico particular dessa mistura de óxidos [148].

O desempenho catalítico do sólido foi investigado também em três relações diferentes de quantidade de matéria ácido:álcool. Os resultados sugerem que um aumento da quantidade de matéria do álcool em relação ao ácido leva a uma melhor conversão ao éster metílico. Esse resultado era esperado visto que, de acordo com o princípio de Le Chantelier haverá um deslocamento do equilíbrio da reação no sentido dos produtos [21,149].

No mesmo sentido, Alegría *et al.* analisaram diversas variáveis para a reação de esterificação do ácido oleico com metanol visando a melhor conversão em oleato de etila. De acordo com os autores, quando analisada a variável razão molar ácido:álcool observou-se que quanto maior o excesso de metanol, maior a conversão da reação [150].

Outro aspecto importante a ser avaliado diz respeito a capacidade de reuso do catalisador sólido. Portanto, empregou-se a melhor condição de reação apresentada anteriormente. Ou seja, concentração mássica de catalisador de 5%, temperatura de 120 °C, tempo de reação de 6 h e na razão molar ácido:álcool (1:24).

Como resultado o sólido se mostrou estável por pelo menos 3 ciclos catalíticos investigados nesse trabalho, sem perder sua atividade de forma significativa. As conversões permaneceram acima de 90% nos reusos efetuados, variando entre valores de conversão de 97 a 93 %. As amostras de sólidos resultantes dos processos de reuso, foram submetidas as análises de FTIR e DRX, não mostrando modificações significativas quando comparadas ao material preparado anterior ao seu uso, sugerindo a possibilidade de reutilização do sólido sem calcinação. A Figura 25 reúne os resultados da reciclagem do catalisador que foram realizadas em duplicata.

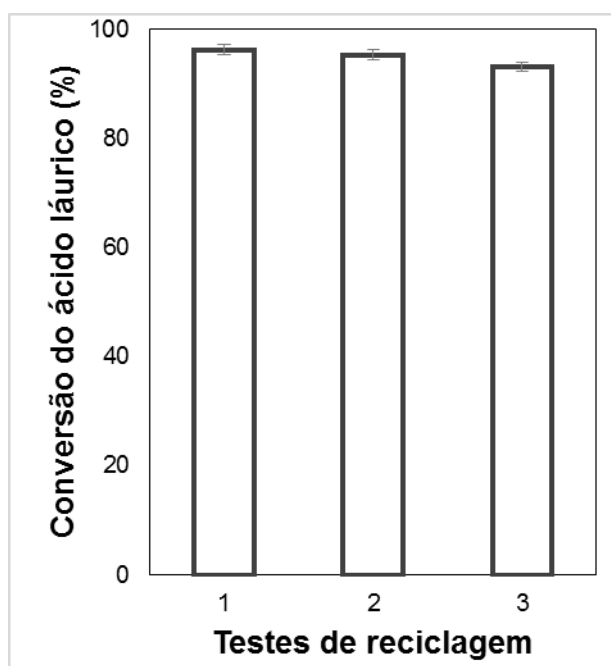


Figura 25. Estudo da reutilização do sólido $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ em três ciclos catalíticos.

Os resultados da reação de esterificação do ácido láurico por metanol utilizando o sólido $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ como catalisador evidencia a atividade do sólido em catálise heterogênea, considerando dentre outros aspectos: acessibilidade e boa dispersão dos sítios ativos; estabilidade química e térmica durante a reação; capacidade de reuso; etc. Sólidos dessa natureza configuram-se como atrativos no

âmbito da catálise heterogênea e são considerados promissores para uma classe diversificada de reação no contexto da química sustentável.

É importante salientar ainda nesse tópico as considerações feitas por Gupta e Paul a respeito de sólidos ácidos com acidez de Brönsted-Lowry e de Lewis como catalisadores importantes em diversas reações e acordo com o que foi obtido para o sólido $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ aqui apresentado. Segundo os autores, a força/número de sítios ácidos e a morfologia do suporte, especialmente em termos de área superficial e porosidade conduzem a um catalisador com alto desempenho e seletivo para diversas reações químicas, dentre elas, a esterificação de ácidos graxos [151].

4.2 Processo de heterogenização de espécies de Nb em sílica mesoporosa do tipo SBA-15 (SBA-15Nb_xy)

Neste trabalho foram preparados diferentes sólidos baseados em sílica mesoporosa SBA-15 contendo nióbio, preparados pelo método de impregnação em meio aquoso, conforme procedimento experimental conhecido na literatura [69,70] e submetidas a tratamento térmico. Os sólidos obtidos foram denominados de SBA-15Nb_xy.

A série de sólidos preparada apresenta diferentes quantidades de Nb (caracterizado na nomenclatura pelo valor de **x** onde, **x** = quantidade de nióbio utilizado na preparação dos sólidos que variou de 2 a 32 % m/m) determinados pela técnica de XPS e também diferentes temperaturas de calcinação (caracterizado na nomenclatura pelo valor de **y** onde, **y** = 500, 600 e 800 °C).

A preparação prévia da sílica mesoporosa, SBA-15, levou em consideração o trabalho clássico relatado por Zhao e colaboradores [69,70].

Os resultados de análise de adsorção/dessorção de N_2 realizadas para os sólidos preparados exibiram isotermas do tipo IV, de acordo com classificação da IUPAC, a qual é típica de materiais mesoporos [122,123].

O perfil da isoterma destaca duas regiões, a primeira relacionada a adsorção das moléculas de gás na parte inferior, com o aumento da pressão relativa, enquanto que a segunda região, ramo superior, representa o processo de dessorção [123,135]. A isoterma do tipo IV apresenta o fenômeno da histerese, ou seja, a ocorrência da condensação capilar nas paredes para o interior do poro [135].

Pelos cálculos envolvendo a quantidade de gás adsorvido no equilíbrio em função da pressão parcial (p/p_0) nota-se que quanto mais pronunciado o valor de p/p_0 maior será a dispersão do tamanho de poro [123,135].

Ao analisar a Figura 26 observa-se que mesmo para altas concentrações de Nb e elevadas temperaturas de calcinação, a mesoporosidade foi mantida para todos os sólidos analisados.

Por outro lado, as medidas de adsorção/dessorção de N_2 indicam o decréscimo da área superficial específica para as amostras contendo Nb em comparação à sílica mesoporosa SBA-15 ($744 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). A diminuição da área superficial pode ser relacionada ao acréscimo das concentrações de Nb, de 2 a 32%, assim como, à elevação da temperatura no processo de calcinação.

A Figura 26 mostra os resultados de adsorção/dessorção de N_2 para todos os sólidos preparados.

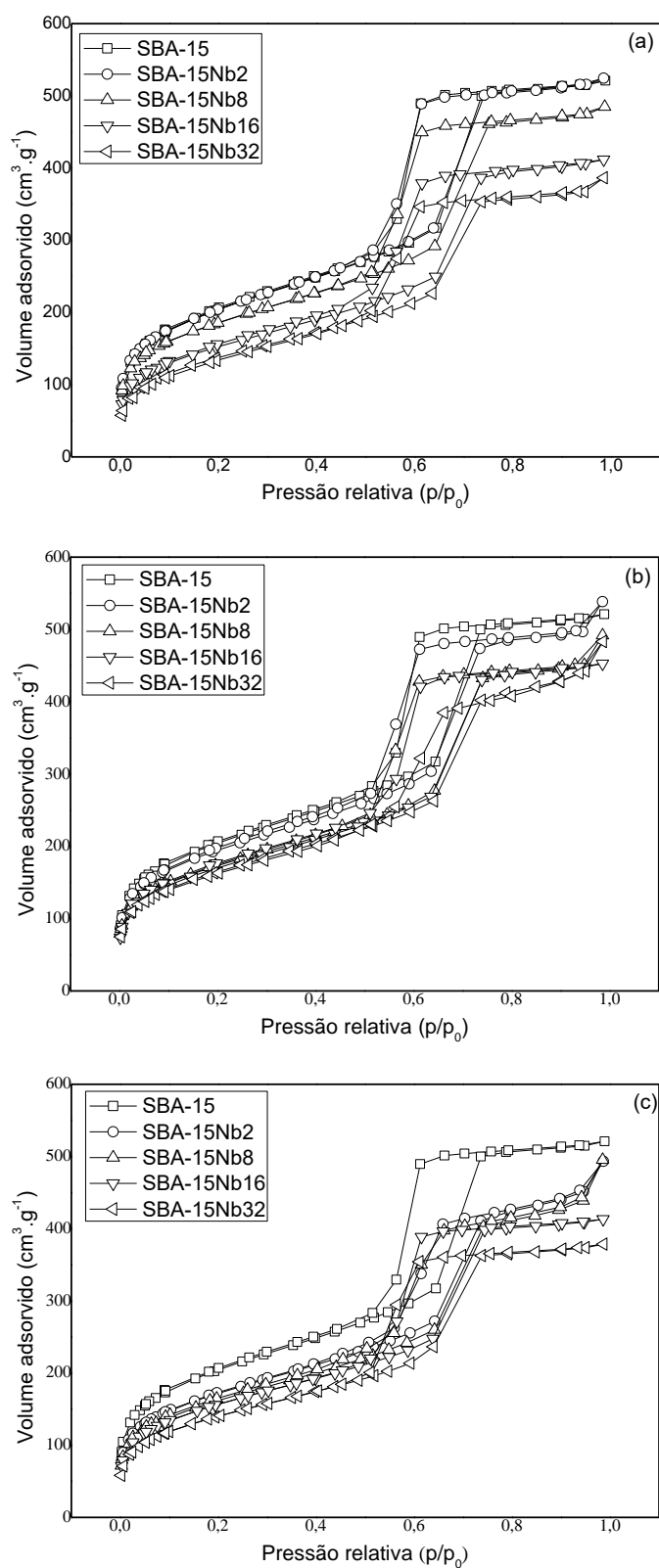


Figura 26. Isotermas de adsorção/dessorção de N₂ para os sólidos SBA-15Nb 2-32 nas temperaturas de calcinação de 500 °C (a), 600 °C (b) e 800 °C (c).

Essas observações vão ao encontro ao relato feito por Trejda e colaboradores com respeito à área superficial típica para SBA-15 contendo Nb. Segundo os autores, a menor área superficial coincidiu com a maior concentração de Nb, bem como, a elevada área superficial pertencendo a menor concentração de Nb em massa, muito próxima a SBA-15 pura [134]. A Figura 27 mostra o perfil apresentado para a análise de área superficial específica dos materiais segundo a temperatura de calcinação no qual os sólidos foram submetidos.

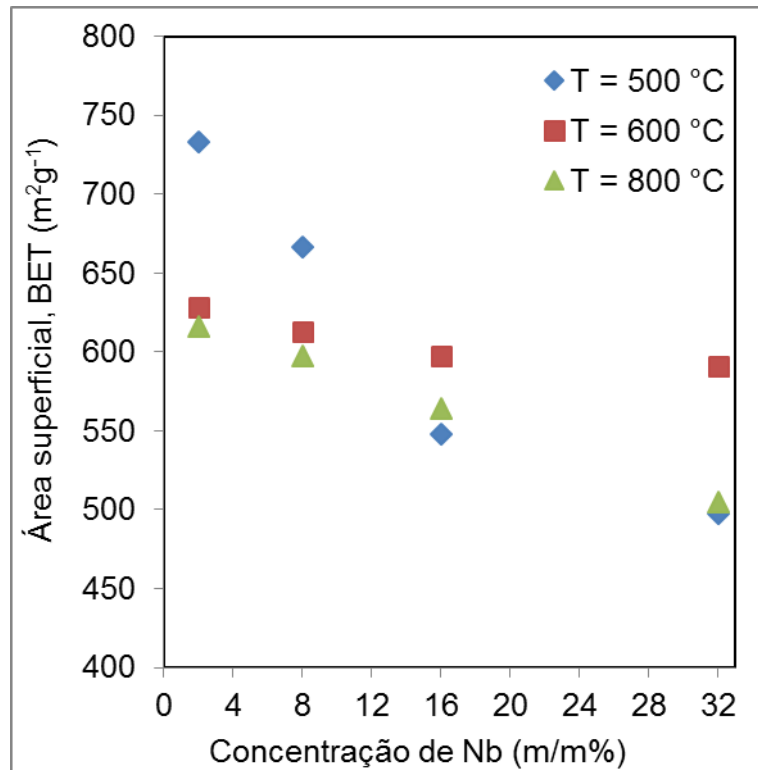


Figura 27. Área superficial (BET) para os sólidos SBA-15Nb 2 a 32% nas temperaturas de calcinação de 500 °C, 600 °C e 800 °C.

Embora haja uma clara diminuição da área superficial específica para as três séries de sólidos (calcinações nas 3 diferentes temperaturas), os parâmetros relativos ao volume e diâmetro dos poros não apresentaram uma dependência linear. Entretanto, sabe-se que a redução do volume do poro e o seu aumento do diâmetro médio pode ser um indicio de espécies de Nb dentro dos mesoporos [134]. Essa observação pode ser confirmada nos sólidos aqui preparados onde se observa também a diminuição da área superficial específica, além do deslocamento dos valores da pressão relativa (p/p_0) para valores maiores (Figura 26, b e c), nos sólidos preparados com elevadas concentrações de Nb e calcinações em altas temperaturas.

A Tabela 12 apresenta os parâmetros texturais e estruturais resultantes das análises de adsorção/dessorção de N₂.

Tabela 12. Parâmetros texturais/estruturais para os sólidos SBA-15Nb2-32 nas temperaturas de calcinação de 500 °C, 600 °C e 800 °C.

Sólido SBA-15Nbxy	Área superficial específica^a /m²g⁻¹	Volume do poro/cm³g⁻¹	Diâmetro médio do poro/nm
SBA-15Nb2 500	732,77	0,79	5,08
SBA-15Nb8 500	666,20	0,72	5,09
SBA-15Nb16 500	548,00	0,62	4,54
SBA-15Nb32 500	497,40	0,65	5,08
SBA-15Nb2 600	628,2	0,78	4,45
SBA-15Nb8 600	613,10	0,77	4,44
SBA-15Nb16 600	597,20	-	-
SBA-15Nb32 600	591,00	0,69	5,08
SBA-15Nb2 800	616,30	0,71	5,05
SBA-15Nb8 800	597,30	0,69	5,05
SBA-15Nb16 800	564,10	0,64	5,09
SBA-15Nb32 800	505,20	0,60	4,45

^a Área superficial específica calculada por meio do método **B.E.T.**

Os resultados de difração de raios X em baixo ângulo mostram o padrão esperado para a sílica mesoporosa, SBA-15, conforme foi apresentado por Zhao *et al.* na década de 1990 [69]. A Figura 28 mostra o padrão de difração de raios X para a SBA-15.

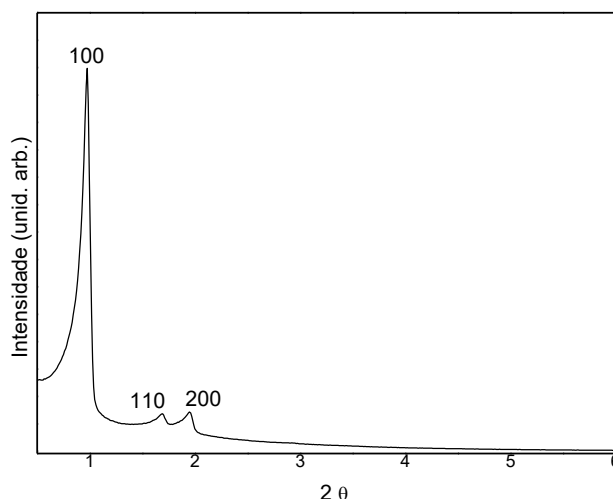


Figura 28. Difratoograma de DRX em baixo ângulo para a SBA-15.

Os planos de difração com índices de Miller (hkl) para a SBA-15 exibiram três picos bem resolvidos em 2θ , o primeiro deles de grande intensidade e os outros dois em menor escala. Os três picos podem ser indexados como (100), (110) e (200) típicos para o sistema hexagonal ($p6mm$) da SBA-15 [69,70].

A respeito dos catalisadores preparados observou-se o mesmo padrão de difração conforme mostrado na Figura 28 para SBA-15, mesmo no caso de elevadas concentrações de Nb e altas temperaturas de calcinação. Essa observação é importante, pois sugere a manutenção da mesoporosidade após a impregnação da sílica por Nb, em acordo com as medidas de adsorção/dessorção de N_2 , apresentadas anteriormente. De modo geral, essa técnica mostra que a incorporação de Nb não destruiu o ordenamento do sistema hexagonal típico para a SBA-15, além de sugerir uma boa estabilidade térmica dos sólidos mesmo em elevadas temperaturas de calcinação [152].

Por meio da Figura 29 (a-c) observa-se o perfil para os difratogramas dos sólidos catalíticos preparados.

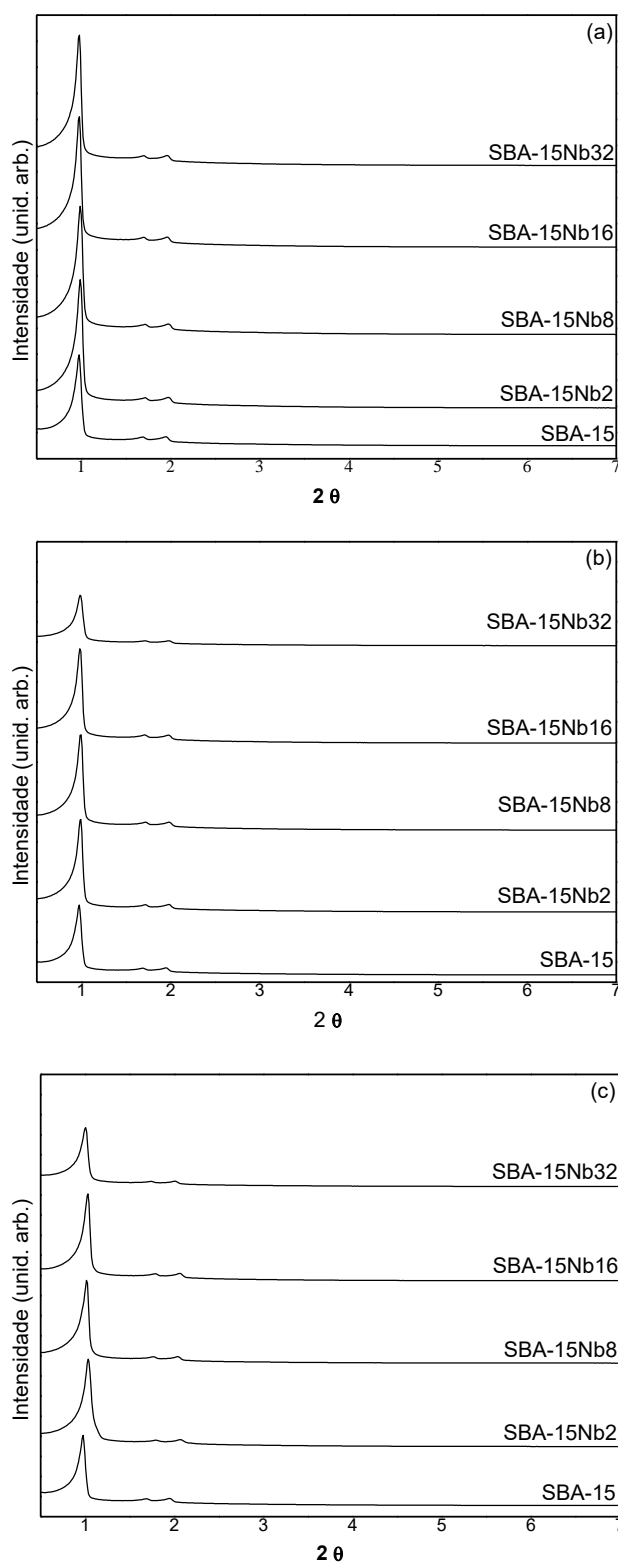


Figura 29. Difrátogramas de DRX na região de baixo ângulo para os sólidos SBA-15Nb 2-32 nas temperaturas de calcinação de 500 °C (a), 600 °C (b) e 800 °C (c).

Os materiais preparados foram também submetidos à análise por DRX em região de alto ângulo com o objetivo de identificar/caracterizar a presença de espécies de Nb na superfície da SBA-15. De acordo com relatos prévios na literatura, a identificação das fases cristalinas na matriz de sílica está associada diretamente com a temperatura de calcinação na qual os sólidos são submetidos, assim como, a concentração de espécies de Nb no material [106,153].

As amostras de SBA-15Nb_xy quando submetidas a tratamento térmico mostram perfis típicos de materiais que podem ser categorizados em três diferentes fases: pseudo-hexagonal (fase **TT**) e ortorrômbica (fase **T**); para baixas temperaturas de aquecimento (300-500 °C) e monoclinica (fase **α**) iniciando-se acima de 600 °C [27,31,39-43]. Muito embora essa categorização seja ainda pouco clara, de acordo com Nico e colaboradores, ainda assim tem sido empregada para avaliar o grau de polimorfismo do Nb₂O₅ [106,153].

Os resultados apresentados na Figura 30 sugerem que independentemente da temperatura de calcinação as amostras de SBA-15Nb₂ (% m/m) apresentam somente um halo localizado na região entre 15 e 30 ° em valores de 2 θ. A ausência de picos para essas amostras pode estar associada a boa dispersão das espécies de Nb na rede de sílica com partículas cristalinas na faixa de 2 a 3 nm, as quais encontram-se no limite de detecção para a radiação Cu-Kα mesmo que calcinadas em diferentes temperaturas [128].

Por outro lado, quando a concentração de Nb em massa supera os 2% em todas as temperaturas investigadas, um padrão de difração pode ser observado, principalmente a partir de 600 °C, tornando-se mais evidente em alta temperatura de calcinação (800 °C). As fases cristalográficas **TT** e **T** (pseudo-hexagonal e ortorrômbica respectivamente) são observadas com maior evidência, enquanto a fase **α** (monoclinica) somente é encontrada para altas temperaturas de calcinação [80,154,155].

Os resultados mostrados pelos difratogramas de DRX estão em acordo com Nowak e Ziolek e mais recentemente por Nico *et al.* a respeito da complexidade estrutural do Nb₂O₅ devido a seu característico polimorfismo o qual pode estar relacionado à metodologia de síntese e outras variáveis, como por exemplo, natureza dos precursores de Nb, mecanismos de reação e temperatura [106,153].

Observando-se dados presentes na literatura foi possível correlacionar os resultados obtidos neste trabalho com o padrão de difração dos sólidos preparados (Figura 30 a-c) [106].

O tamanho das espécies cristalinas presentes nos sólidos preparados nas usa diferentes fases cristalinas foi estimado usando a Equação de Scherrer, levou-se em consideração o pico de maior intensidade centrado em $2\theta = 22,5^\circ$ que corresponde a fase **T**-Nb₂O₅ (segundo informações do JCPDS 28-317). O método de Scherrer emprega a seguinte equação:

$$D = \frac{K \lambda}{B \cos \theta}$$

considerando:

D = Diâmetro da partícula; **K** = constante de Scherrer para partículas esféricas; **B** = FWHM (Largura do pico à meia altura em radianos; $\lambda = 0,15418$ nm (radiação) e θ = em radianos.

Nota-se por meio da Figura 31 que à medida que a temperatura aumenta os picos da fase pseudohexagonal (**TT**) vão ficando cada vez mais intensos para essa faixa de temperatura analisada. Além disso, observa-se que esse aumento de intensidade dos picos também está relacionado à concentração de espécies de Nb. É conveniente mencionar que o Nb₂O₅ comercial apresenta difratograma que apresenta os picos típicos de sólido que apresenta a mistura de fases ortorrômbica (**T**) e monoclinica (**α**).

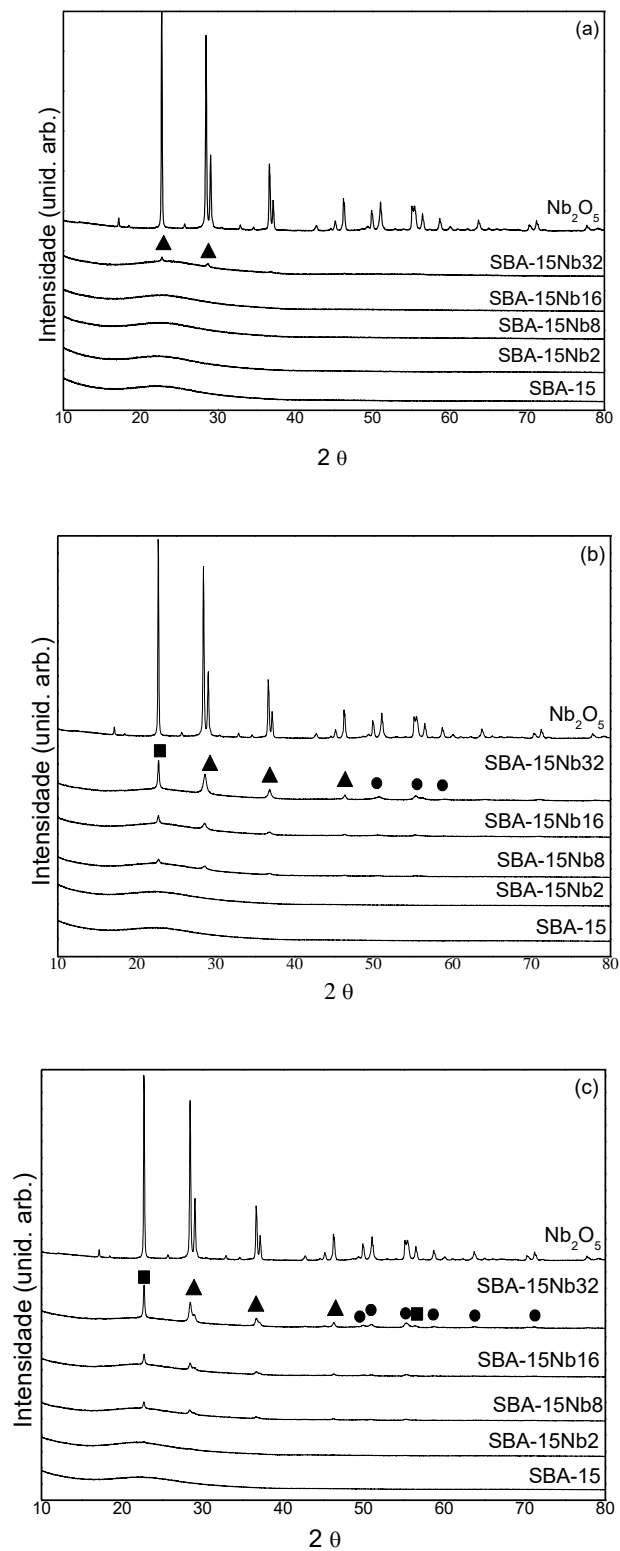


Figura 30. Padrão de difração da SBA-15, SBA-15Nb2-32 calcinadas nas temperaturas de 500 (a), 600 (b) e 800 °C (c) e Nb_2O_5 (comercial). Fases do Nb_2O_5 : pseudohexagonal (fase TT■), ortorrômbica (fase T■) e monoclinica (fase α ●).

Nota-se por meio da Figura 31 que à medida que a temperatura aumenta os picos da fase pseudohexagonal (**TT**) vão ficando cada vez mais intensos para essa faixa de temperatura analisada. Além disso, observa-se que esse aumento de intensidade dos picos também está relacionado à concentração de espécies de Nb. É conveniente mencionar que o Nb_2O_5 comercial apresenta difratograma que apresenta os picos típicos de sólido que apresenta a mistura de fases ortorrômbica (**T**) e monoclinica (**α**).

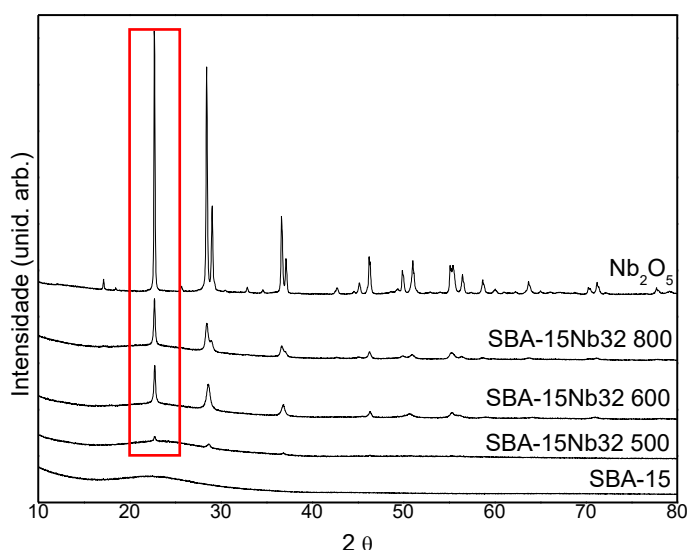


Figura 31. Padrão de difração da SBA-15, SBA-15Nb32 (m/m) calcinada nas temperaturas de 500, 600 e 800 °C e Nb_2O_5 (comercial) em $2\theta = 22,5$ (destacada em vermelho).

As amostras de SBA-15Nb32 (% m/m) nas temperaturas de 500, 600 e 800 °C (Figura 30) foram selecionadas para exemplificar o cálculo do diâmetro das partículas cristalinas (Tabela 13) e os valores encontrados ficaram próximos aos encontrados na literatura, evidenciando que por meio da metodologia de síntese empregada, os valores de tamanho das partículas cristalinas ainda são menores do que a amostra de pentóxido de nióbio comercial, sugerindo que essa metodologia, pode ser um bom exemplo para controle do tamanho de partículas, conforme pode ser observado na Tabela 13 [156,157].

Em catálise, o tamanho médio dos cristalitos está intimamente ligado à dispersão no suporte, quanto maior for a dispersão menor o tamanho médio dos cristalitos [156,157] em acordo com o já discutido na Figura 29.

Tabela 13. Diâmetros das partículas calculados pela equação de Scherrer para os diferentes sólidos preparados e baseado nos picos de difração apresentados na Figura 30.

Sólido	Diâmetro da partícula /nm
Nb ₂ O ₅	58,50
SBA-15	-
SBA-15Nb2 500	-
SBA-15Nb8 500	-
SBA-15Nb16 500	-
SBA-15Nb32 500	35,38
SBA-15Nb2 600	-
SBA-15Nb8 600	23,53
SBA-15Nb16 600	39,09
SBA-15Nb32 600	39,55
SBA-15Nb2 800	-
SBA-15Nb8 800	36,53
SBA-15Nb16 800	40,66
SBA-15Nb32 800	41,21

Os resultados de DRX enfatizam o papel da sílica SBA-15 em estabilizar o Nb₂O₅ amorfo como já foi previamente relatado na literatura [157]. De acordo com os autores quando a forte interação entre os dois óxidos ocorrer por meio de ligações do tipo Nb-O-Si, o Nb₂O₅ encontra-se disperso na superfície, sem a formação de cadeias poliméricas em caso de baixas temperaturas de calcinação (Figura 30).

Outros estudos com Nb₂O₅ incorporado em suporte de sílica fortalecem a relação entre cristalização e mobilidade dos materiais obtidos após serem submetidos às elevadas temperaturas de calcinação, bem como, o alto conteúdo de Nb, nesse trabalho observado, de forma mais pronunciada, nos sólidos calcinados a 800 °C [158].

O padrão de DRX apresentado nos difratogramas para as amostras com o mesmo conteúdo de Nb em massa (amostra SBA-15Nb32), mas submetidos a crescentes temperaturas de calcinação (Figura 30) encontra-se em acordo com os dados obtidos pela técnica de adsorção/dessorção de N₂. O aumento da

temperatura durante o tratamento térmico pode estar relacionado à formação de cristalitos na superfície da sílica, contribuindo para a diminuição da área superficial específica. Este fato, discutido mais adiante, poderá estar também relacionado a diminuição dos sítios ácidos e, por consequência, influenciando na atividade catalítica dos materiais preparados.

A análise de sólidos por espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e visível por refletância difusa (DR UVVIS) é amplamente usada para a caracterização, levando-se em consideração que a absorção da luz está diretamente relacionada com a mudança no estado energético dos elétrons de valência que são promovidos de seu estado fundamental a estados de energia elevados [135].

Essa também é uma técnica considerada complementar a técnica de DRX, pois as informações adquiridas por meio dela podem ser usadas para confirmar se as espécies metálicas se encontram incorporadas na rede estrutural da sílica ou ainda de forma polimérica na superfície da sílica mesoporosa [157].

Todos os sólidos foram avaliados por DRUV VIS e, após análise observou-se bandas alargadas com largura e intensidade resultantes da concentração de Nb em massa conforme mostra a Figura 32.

Baseando-se no padrão espectral observado em outros trabalhos semelhantes na literatura [159,160] foi possível estimar a presença de pelo menos duas diferentes espécies de Nb nos materiais preparados e analisados por essa técnica.

A banda em 220 nm pode ser relacionada a espécies tetraédricas de Nb coordenadas e ligadas na rede sílica e a banda na região de 330 nm pode ser relacionada a espécies octaédricas (Nb_2O_5) localizadas fora da rede de sílica. A presença dessas bandas corrobora as observações feitas por outros autores que também prepararam sólidos envolvendo espécies de Nb e sílica mesoporosa do tipo MCM-41 e SBA-15 [161,162].

Dessa forma os resultados sugerem que as bandas observadas na região de UVVIS são deslocadas para regiões de maiores comprimentos de onda quando há maiores concentrações de espécies de Nb na forma de Nb_2O_5 de forma segmentada à rede de sílica, possivelmente cobrindo a superfície, assim como foi previamente sinalizado na análise de DRX e também confirmado por adsorção/dessorção de N_2 [159,160].

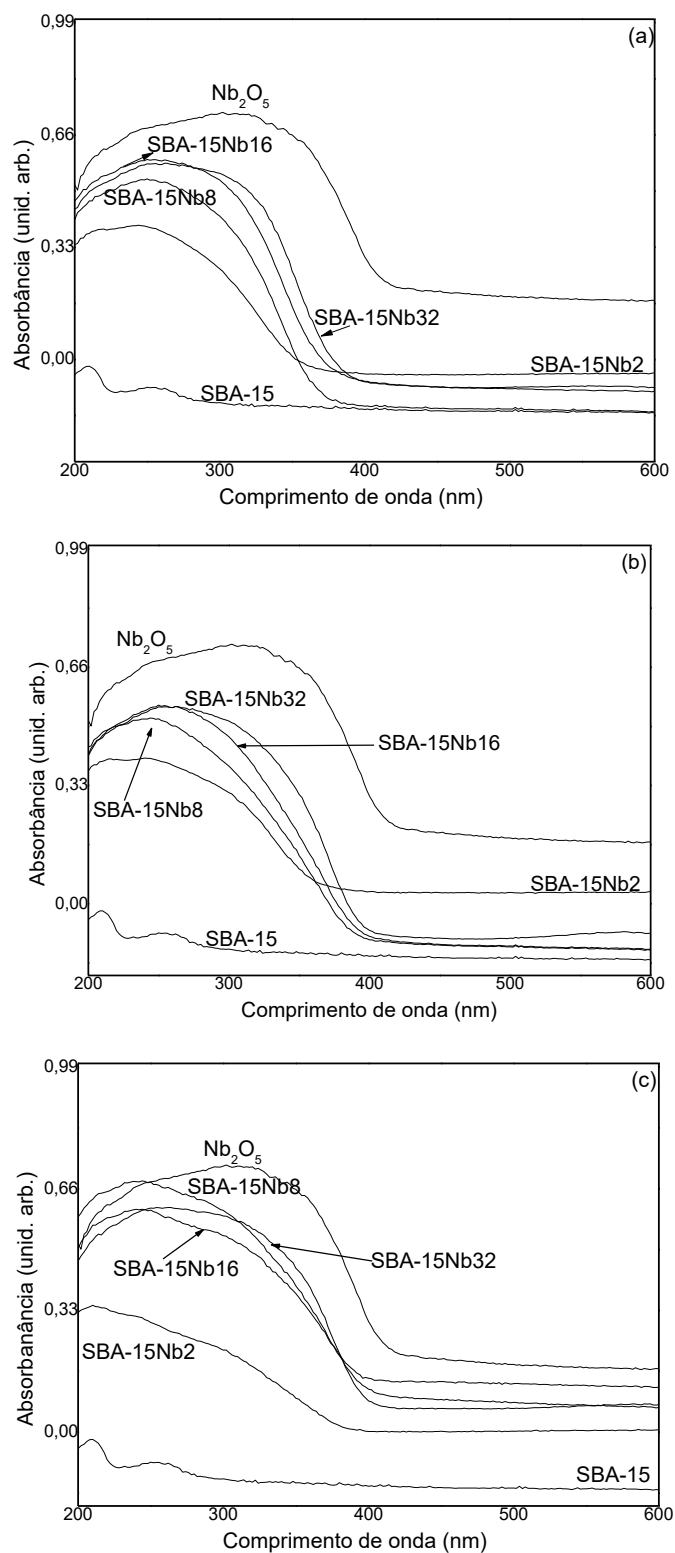


Figura 32. Espectros de DR UVVIS da SBA-15, SBA-15Nb2-32 calcinada nas temperaturas de 500 (a), 600 (b) e 800 °C (c) e Nb_2O_5 (comercial).

A espectroscopia de fotoelétrons (XPS) utiliza o efeito fotoeletrônico para obter informações sobre a composição química e a estrutura de uma superfície, sendo considerada um dos métodos mais proeminentes aplicáveis para a caracterização de sólidos empregados em catálise. Dentre os aspectos a serem observados por essa análise estão: a concentração na superfície; estado de oxidação e crescimento [135].

O espectro de XPS de amostras contendo nióbio geralmente mostram duas bandas bem resolvidas correspondentes ao duplete de Nb 3d entre 206,1-207,1 eV ($3d_{5/2}$) e entre 210,1-210,9 eV ($3d_{3/2}$). Esses valores são típicos para Nb (V) [136,137].

A Figura 33 mostra os espectros de XPS em relação ao Nb 3d em função da concentração de Nb e da temperatura de calcinação [136-137]. Por meio dessa técnica não foram encontradas modificações significativas nos valores de energia de ligação mesmo em temperatura elevada de calcinação, para os sólidos aqui preparados e descritos.

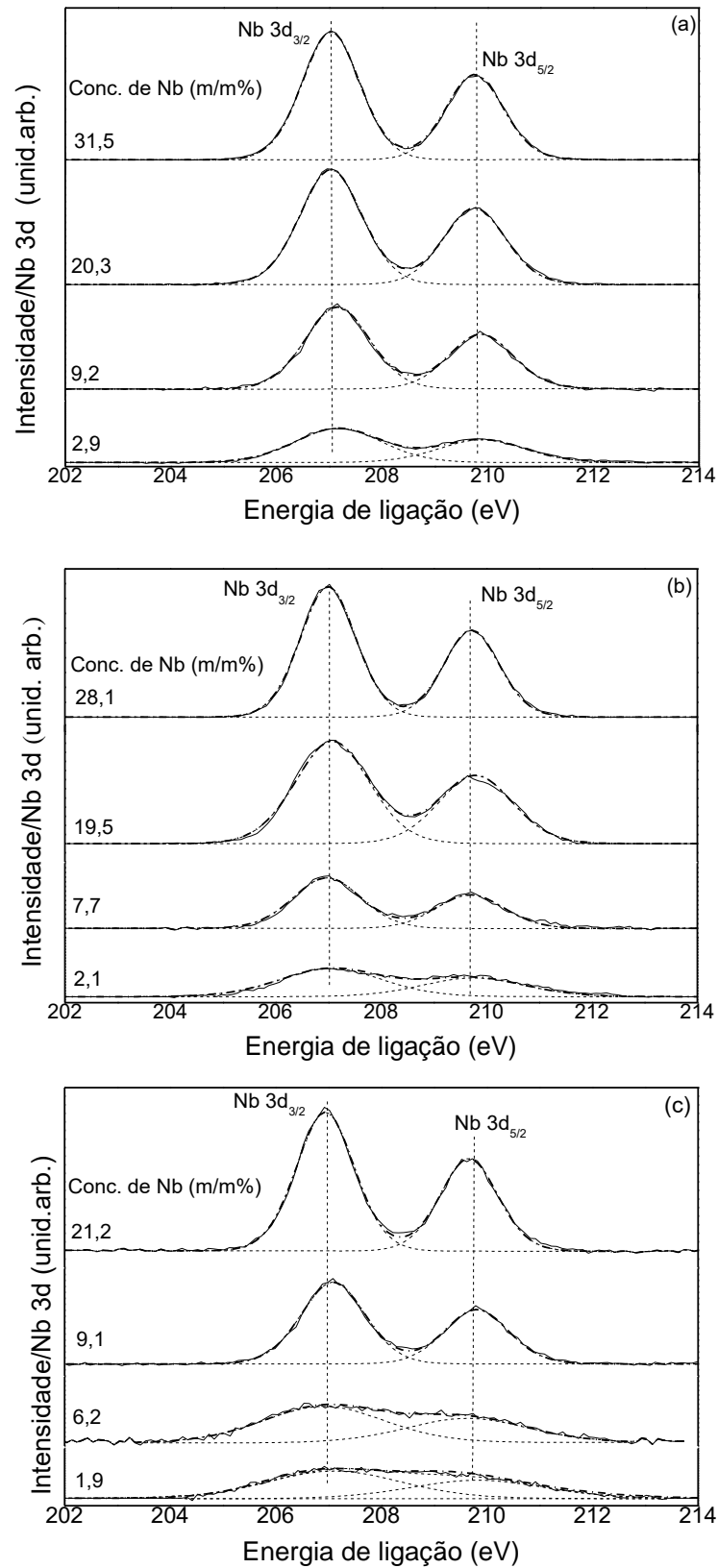


Figura 33. Espectros de XPS dos sólidos SBA-15Nb2-32 calcinadas nas temperaturas de 500 (a), 600 (b) e 800 °C (c).

Em todos os sólidos analisados, observa-se que a intensidade do dubleto relacionado aos elétrons de Nb3d, aumenta com o aumento da concentração em massa de Nb. Entretanto, nos sólidos representados por SBA-15Nb2, em todas as temperaturas de tratamento, resolução do dubleto, somente é possível após tratamento matemático por deconvolução, comportamento previsto na literatura para pequenas concentrações em massa de materiais metálicos [135-137].

Os sinais para o silício (Si) 2p e para o oxigênio (O) 1s não estão mostrados aqui mas apresentaram formas simétricas e apareceram nas regiões de 103,2-103,8 eV e 532,6-533,0 eV, respectivamente. Esses valores são considerados típicos para espécies de silício em sílica, sugerindo também, a interação do metal com o oxigênio, em acordo com relatos prévios [136,137].

A Tabela 14 resume a concentração superficial (m/m%) para Si 2p, O 1s e Nb 3d, confirmando o ambiente de Nb (V) e, também, a concentração real de Nb nas amostras concentração de Nb em massa levando-se em conta as concentrações encontradas pela técnica de XPS e, mais adiante, utilizadas nos cálculos envolvendo a catálise.

Tabela 14. Valores de concentrações em massa dos catalisadores preparados como SBA-15Nbx onde x = Nb% de 2-32, adquiridos por meio da técnica de XPS.

Sólidos	Concentração superficial /(m/m%)		
	O (1s)	Si (2p)	Nb (3d)
SBA-15Nb2 500	50,05	47,05	2,90
SBA-15Nb8 500	48,71	42,05	9,20
SBA-15Nb16 500	45,18	34,54	20,30
SBA-15Nb32-500	41,58	27,42	31,50
SBA-15Nb2 600	51,05	46,86	2,10
SBA-15Nb8 600	50,21	42,53	7,70
SBA-15Nb16 600	46,23	33,83	19,50
SBA-15Nb32 600	42,32	29,12	28,10
SBA-15Nb2 800	51,02	47,28	1,90
SBA-15Nb8 800	49,40	44,54	6,20
SBA-15Nb16 800	48,81	42,12	9,10
SBA-15Nb32 800	44,45	34,36	21,20

A quantidade de átomos de Nb dispersos na superfície, denominada – densidade superficial de Nb (átomos/nm²), foi determinada considerando a concentração de Nb calculada pelos resultados de XPS (Tabela 13) e obtida pela correlação de dados entre a técnica de XPS e a área superficial específica (BET) (Figura 26) empregando-se a equação descrita na sequência [136,137].

$$\text{Densidade superficial de Nb} = \frac{\left(\frac{\text{Concentração de Nb}}{100} \right) \times N_A}{\text{Peso molecular} \times \text{área superficial (B.E.T.)} \times 1,0 \times 10^{18}}$$

A Figura 34 mostra a densidade superficial de Nb (átomos/nm²) resultante da combinação entre a concentração de Nb obtida por XPS e a área superficial específica das amostras de SBA-15Nb2-32, e calculada segundo a equação, considerando o tratamento térmico ao qual os sólidos foram submetidos [162].

Os resultados estruturais obtidos anteriormente por meio das técnicas de DRX e DR UVVIS mostraram a presença de espécies de Nb na superfície. Essas informações poderiam ser correlacionadas com o perfil observado na Figura 34, a qual sugere uma melhor cobertura de espécies de Nb ao longo da série submetida a temperatura de calcinação à 500 °C do que em relação à outras temperaturas avaliadas. Tal resultado sugere o que previamente já havia sido observado, ou seja, uma boa dispersão de espécies de nióbio na superfície de sílica, especialmente para a amostra com menor quantidade de Nb em massa.

Esses resultados sugerem a presença de apenas estruturas monoméricas tetraédricas do tipo [NbO₄], sem a formação do polimorfismo característico para o Nb encontrado em sólidos submetidos a elevada temperatura de calcinação [162].

Por outro lado, a Figura 34 também sugere a influência do aumento da concentração de Nb e das mais altas temperaturas de calcinação (por exemplo 800 °C) na mudança do ambiente de coordenação tetraédrico do Nb para espécies poliméricas do tipo NbO_x com estrutura octaédrica [NbO₆] [162]. Assim, as novas espécies de Nb tendem a gradualmente dominar a ocupação da superfície do suporte por meio de conexões das unidades isoladas de [NbO₄], tal qual sugeriu os resultados de DR UVVIS. Esse fenômeno causa o decréscimo da densidade superficial de Nb conforme observado na Figura 34.

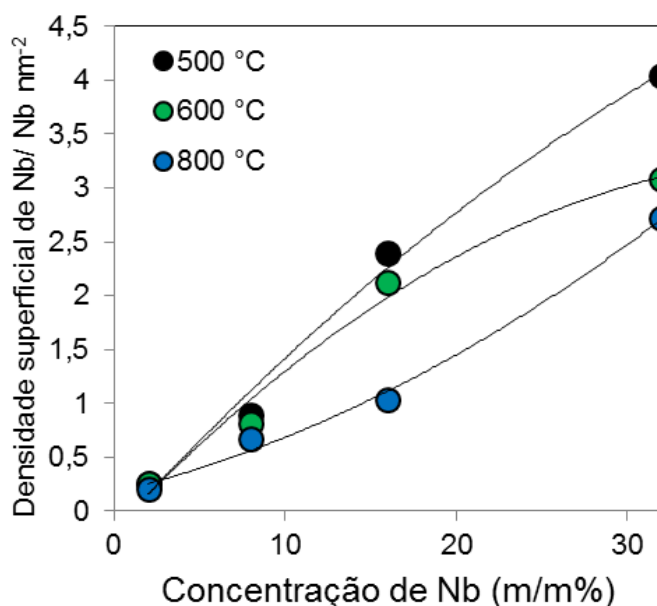


Figura 34. Evolução da densidade superficial de Nb (átomos nm⁻²) em função da concentração de Nb e da temperatura de calcinação para as séries de sólidos SBA-15Nb2-32.

A morfologia dos materiais preparados foi examinada empregando-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 35 mostra as imagens obtidas para a amostra de SBA-15 (a-b).

As imagens selecionadas revelam que a sílica SBA-15 (pura), calcinada a 500 °C, apresenta morfologia tipo vermiforme/cilíndrica, homogênea e bem definida, refletindo a estabilidade térmica da estrutura, mesmo após tratamento térmico, como previamente relatou Zhao e colaboradores [60].

Segundo os autores, esse fato deve-se, principalmente a ação do agente direcionador de estrutura Pluronic P123 que gera estruturas micelares cilíndricas no momento da formação da SBA-15 [60].

Observa-se, de modo geral, para as amostras de SBA-15Nb2 (a), SBA-15Nb8 (b), SBA-15Nb16 (c) e SBA-15Nb32 (d), apresentadas nas Figuras 36 a 38, para as diferentes temperaturas as quais foram calcinadas, que a morfologia vermiforme/cilíndrica, típica para materiais do tipo SBA-15 (sílica mesoporosa) é mantida, mesmo após a adição de Nb, bem como, após o tratamento térmico.

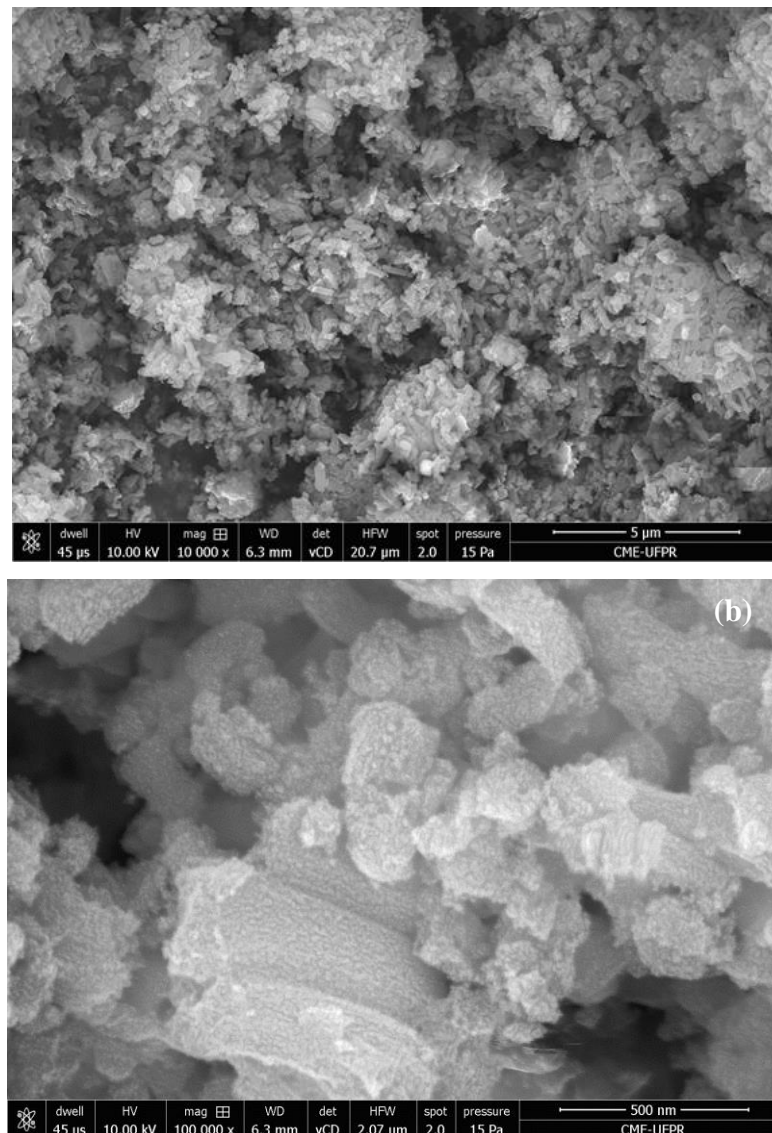


Figura 35. Imagens de MEV para a sílica do tipo SBA-15 (pura) obtidas em diferentes magnificações.

Nota-se, entretanto, por meio das Figuras 37 e 38, que a medida que a temperatura de calcinação aumenta, nos tratamentos térmicos a 600 e 800 °C, que os sólidos vão tornando-se aglomerados de partículas.

Para os sólidos com maiores concentrações em massa de Nb os aglomerados de partículas são ainda mais evidentes, podendo ser observados nas Figuras 37 e 38 (c,d). Na sequência, as Figuras 36 a 38, mostram as micrografias de MEV para as amostras de SBA-15Nb₂-32 tratadas nas temperaturas de calcinação de 500, 600 e 800 °C.

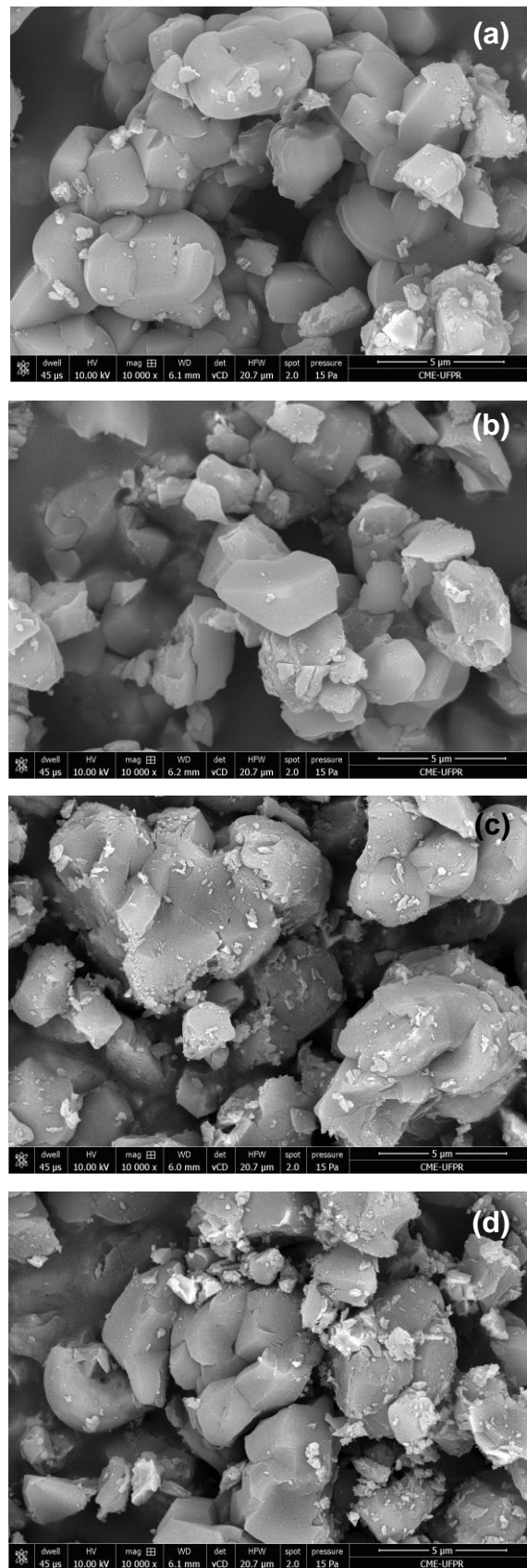


Figura 36. Imagens de MEV para as amostras de SBA-15Nb₂-32 e calcinadas a 500 °C. SBA-15Nb₂ (a), SBA-15Nb₈ (b), SBA-15Nb₁₆(c) e SBA-15Nb₃₂(d).

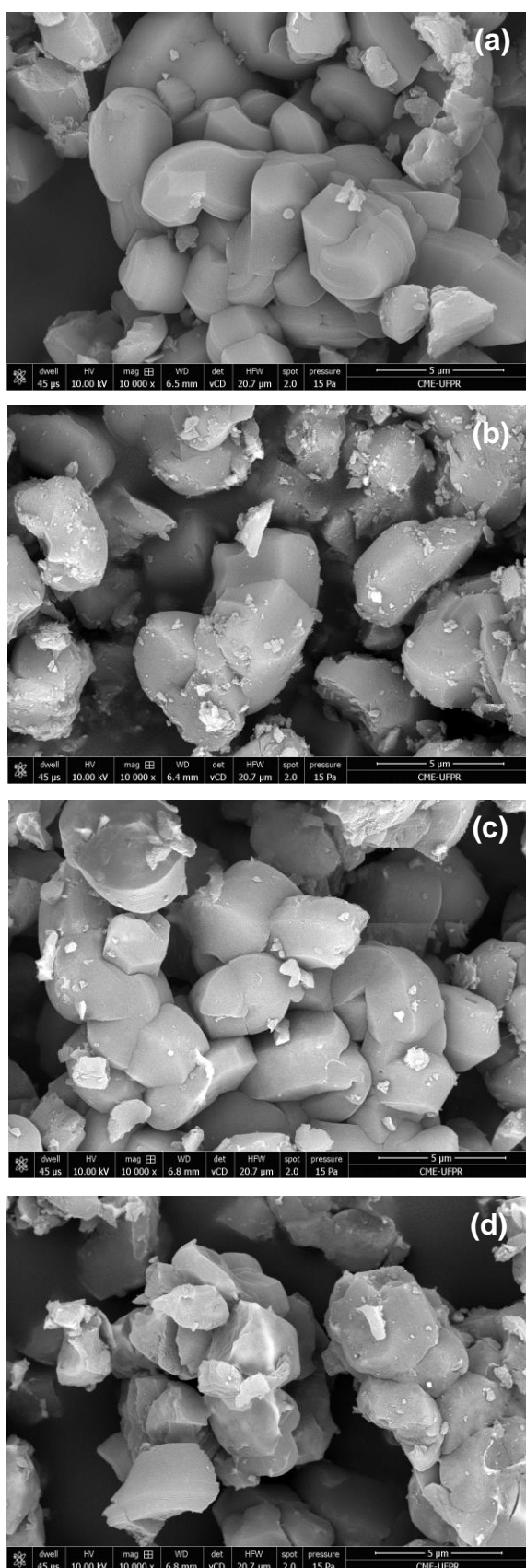


Figura 37. Imagens de MEV para as amostras de SBA-15Nb₂-32 e calcinadas a 600 °C. SBA-15Nb₂ (a), SBA-15Nb₈ (b), SBA-15Nb₁₆(c) e SBA-15Nb₃₂(d).

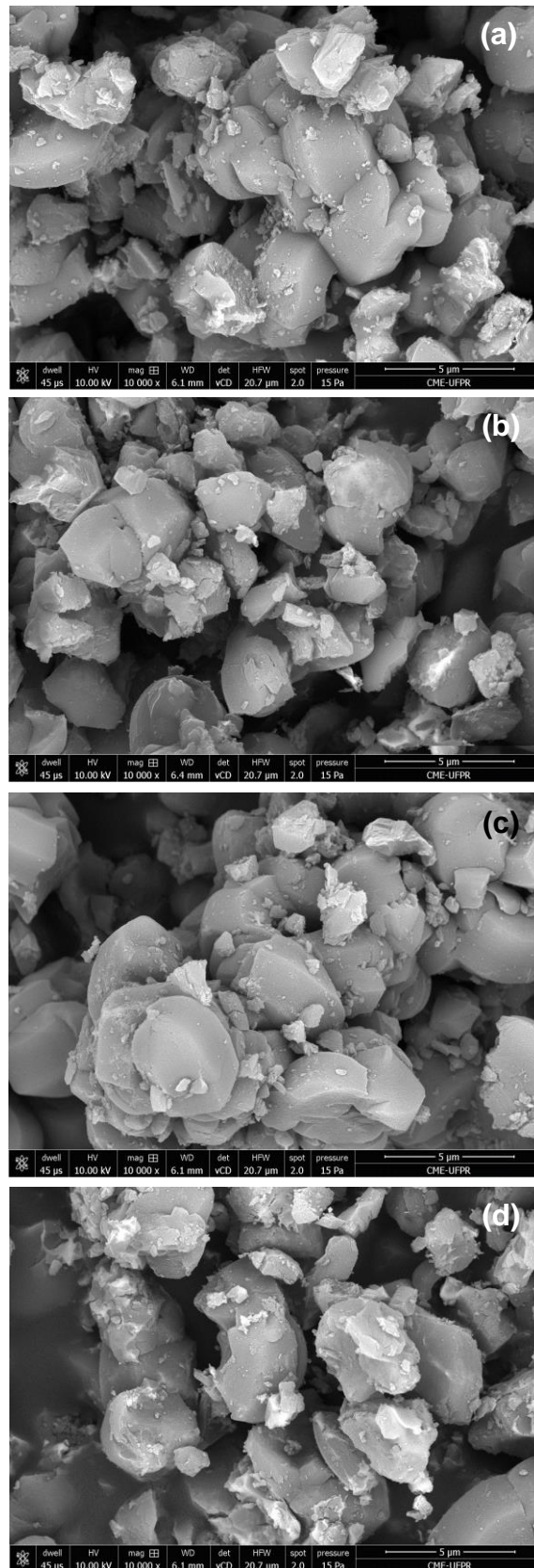


Figura 38. Imagens de MEV para as amostras de SBA-15Nb₂-32 e calcinadas a 800 °C. SBA-15Nb₂ (a), SBA-15Nb₈ (b), SBA-15Nb₁₆(c) e SBA-15Nb₃₂(d).

No sentido de complementar os estudos sobre a morfologia dos materiais preparados foram obtidas também imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) para as amostras de SBA-15 pura e também para aquelas contendo diferentes quantidades de nióbio e tratadas na temperatura de 500 °C.

A Figura 39 mostra as imagens de MET para a sílica SBA-15 pura (a,b). As imagens confirmam o arranjo hexagonal bem ordenado e típico para a sílica mesoporosa da família da SBA-15 [69].

É apresentada na Figura 39 (a), uma visão ampla da amostra de sílica do tipo SBA-15, onde pode-se verificar a morfologia vermiforme/cilíndrica. A Figura 39 (b) mostra no hexágono em vermelho, a vista ao longo do eixo (001) onde pode-se observar os poros em arranjo hexagonal ordenado. Destaca-se também, na Figura 39 (b), os padrões paralelos dos canais da SBA-15, ao longo da direção (010), no quadrado em vermelho. As Figura 39 (a,b) reproduzem o trabalho pioneiro relatado por Zhao e colaboradores [69,70].

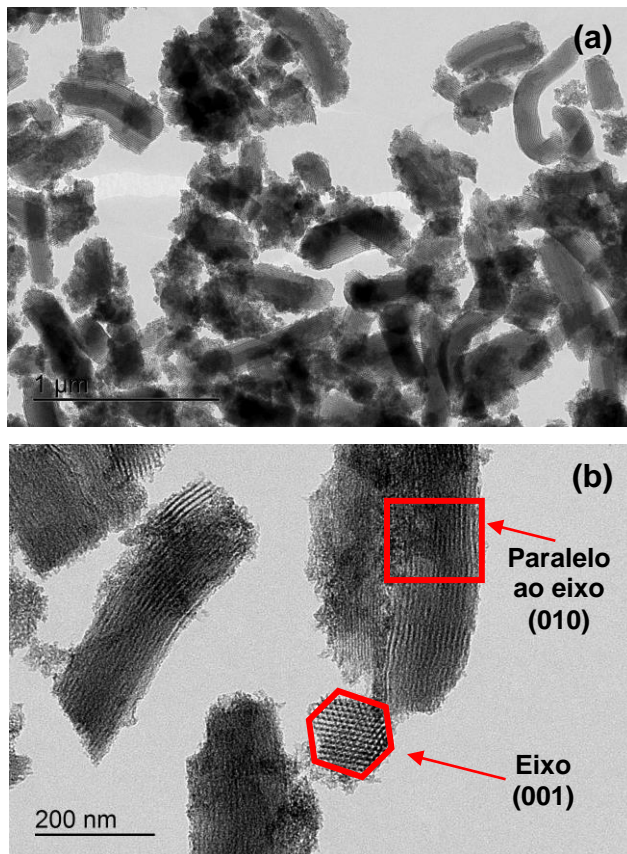


Figura 39. Imagens de MET para as amostras de SBA-15: (a) visão da morfologia, (b) vista longo do eixo (001) – hexágono vermelho e paralelo ao eixo (010) – quadrado vermelho.

A Figura 40 (a-d) mostra as imagens de TEM, obtidas para os sólidos da SBA-15Nb2-32 calcinada a 500°C.

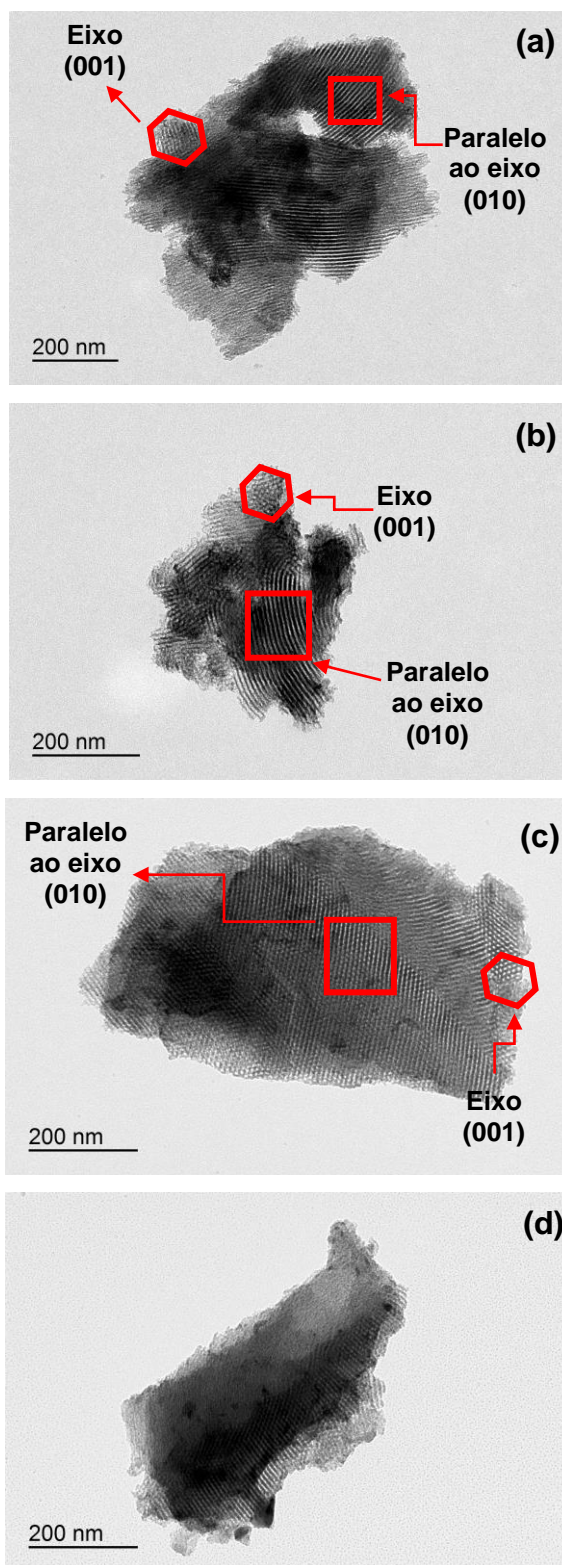


Figura 40. Imagens de MET para as amostras de SBA-15Nb2-32 e calcinadas a 500 °C. SBA-15Nb2 (a), SBA-15Nb8 (b), SBA-15Nb16(c) e SBA-15Nb32 (d).

As imagens mostradas na Figura 40 sugerem a permanência do sistema hexagonal ordenado típico da sílica mesoporosa mesmo após a adição de espécies de nióbio e, o posterior tratamento térmico, destacando-se a vista ao longo do eixo (001) relacionado ao arranjo hexagonal ordenado (hexágonos vermelhos), bem como, os padrões paralelos dos canais ao longo da direção (010), em destaque, nos quadrados vermelhos.

É importante salientar que o arranjo parece ser mantido, entretanto na Figura 40 (d), a vista no eixo (001) é difícil de ser observada, podendo ser um indício de que as espécies de Nb podem estar obstruindo parte dos poros quando as concentrações de Nb são muito elevadas.

Na Figura 41 (a,b) observa-se as imagens em campo claro (a) e em campo escuro (b) para a amostra SBA-15Nb2 calcinada a 500°C. Nessas imagens o contraste permite observar a boa dispersão espécies cristalinas de Nb na amostra, conforme já sugerido anteriormente pelos resultados da análise de DRX.

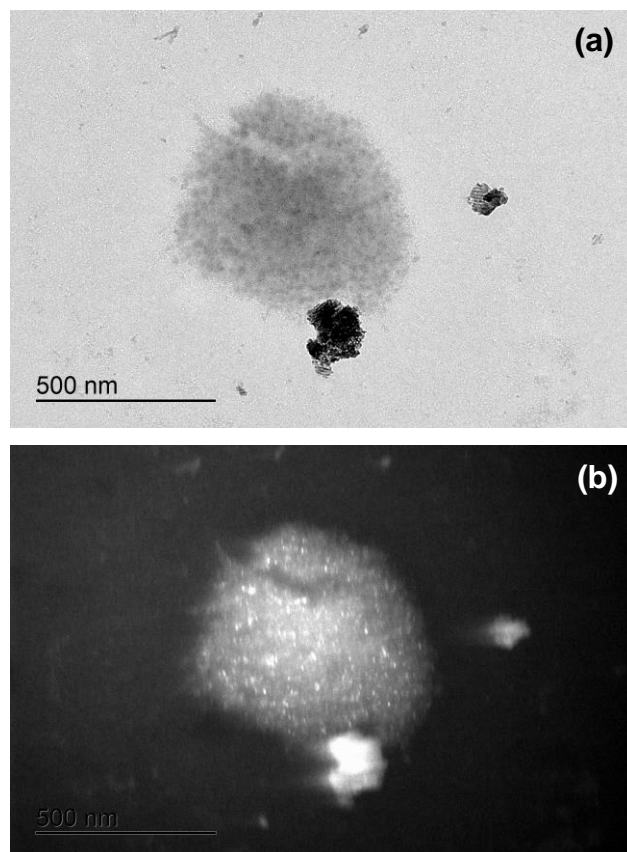


Figura 41. Imagens de TEM para o sólido SBA-15Nb2 tratada a 500 °C em campo claro (a) e em campo escuro (b).

Os demais sólidos, em função de impossibilidade de uso do equipamento, não foram analisados e encontram-se em fase de análise, podendo esses resultados trazer informações importantes sobre a manutenção da morfologia, além do estado de segregação/dispersão das partículas, conforme, previamente foi indicado por DRX e DRUV VIS.

A espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier por refletância difusa (DRIFTS) foi empregada para avaliar a interação da molécula sonda adsorvida, piridina, com os sítios ácidos de Brønsted-Lowry e de Lewis na superfície dos sólidos preparados. Essa técnica foi aplicada pela primeira vez na década de 1960 por Parry e é considerada uma das técnicas mais importantes no estudo da acidez de sólidos que podem ser empregados em processos catalíticos [164].

A Figura 41 mostra os espectros das amostras de SBA-15Nb2-32 calcinadas nas temperaturas de 500, 600 e 800 °C, mostrando o comportamento da acidez observado nos sólidos.

As interações entre os sítios ácidos Lewis (**L**) e a piridina podem ser observadas de forma clara em duas regiões características do espectro de infravermelho. A primeira delas, atribuídas a sítios ácidos fortes, na região de 1450 e 1610 cm^{-1} e, a outra, a sítios ácidos mais fracos na região de 1578 cm^{-1} . Ambas as regiões podem ser vistas em destaque nos espectros da Figura 42.

Os sítios ácidos de Brønsted-Lowry (**B**) também podem interagir com a piridina. Nesse caso, é esperada uma banda típica na região de 1550 cm^{-1} . Além disso, uma banda localizada em 1490 cm^{-1} pode também ser atribuída as contribuições de Brønsted-Lowry e de Lewis (**B+L**), mutuamente [161,162].

O resultado da interação entre a sílica SBA-15 e piridina (não apresentada aqui) mostrou somente bandas muito fracas relacionadas a ligações de hidrogênio entre grupos silanóis da sílica e a piridina em 1445 e 1598 cm^{-1} (**H**).

Como resultado das propriedades ácidas verificadas pela adsorção de piridina e a subsequente avaliação por meio da análise DRIFTS foi possível estimar qualitativamente a razão dos sítios ácidos de Brønsted e de Lewis (razão **B/L**) e tentar correlacionar a influência da quantidade de Nb em massa e das respectivas temperaturas de calcinação com os valores de razões obtidos. Os resultados desse estudo estão resumidos na Tabela 15. Para o cálculo da razão dos sítios ácidos **B/L**

tomou-se como referência a área da banda referente aos sítios ácidos de Brønsted em 1550 cm^{-1} e a área da banda referente aos sítios ácidos de Lewis em 1610 cm^{-1} .

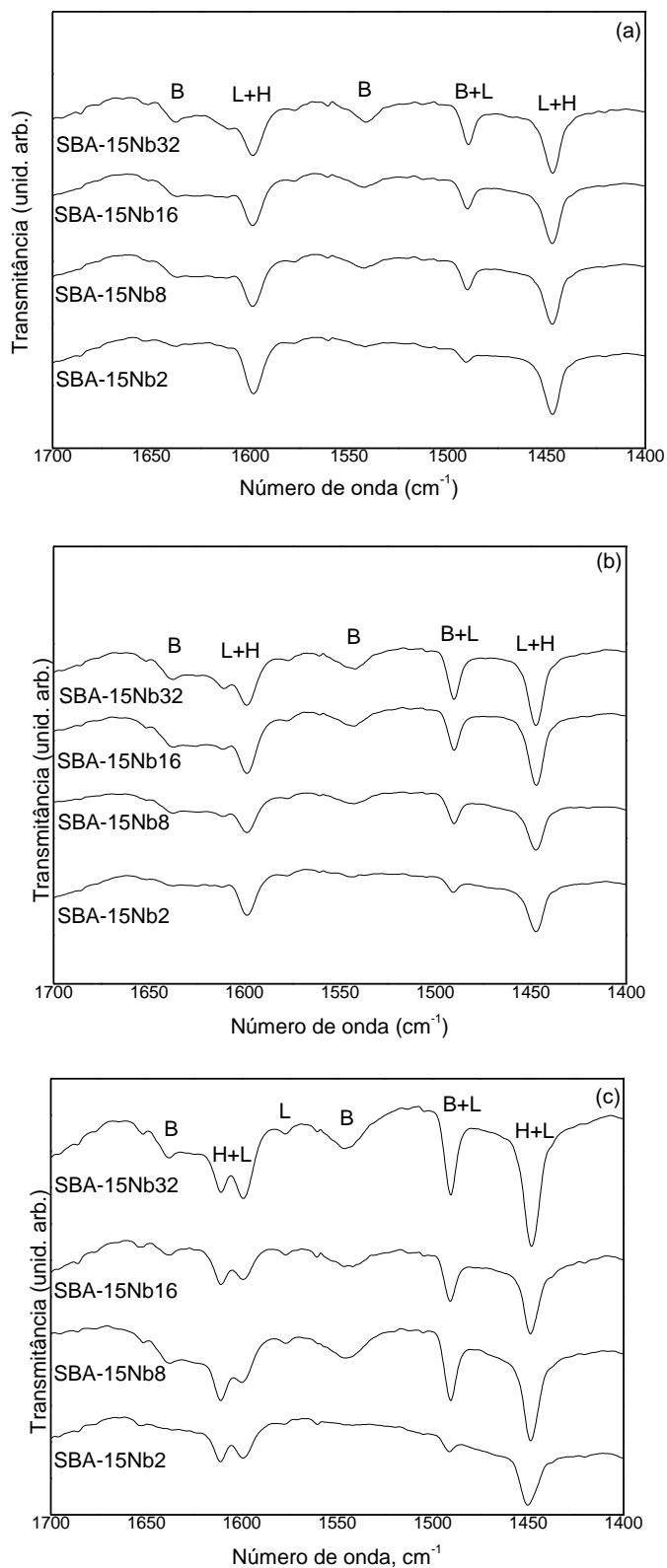


Figura 42. Espectros de DRIFTS com piridina das amostras de SBA-15Nb2-32 nas temperaturas de 500 (a), 600 (b) e 800 °C (c).

Tabela 15. Razão dos sítios ácidos de Brönsted/Lewis (**B/L**) calculado para os sólidos preparados baseando-se na análise de DRIFTS após adsorção com piridina. ($B_{\text{área}}=1550\text{ cm}^{-1}$; $L_{\text{área}}=1610\text{ cm}^{-1}$).

Sólidos preparados SBA-15x-y	Razão B/L
SBA-15Nb2-500	4,01
SBA-15Nb8-500	5,06
SBA-15Nb16-500	2,16
SBA-15Nb32-500	2,24
SBA-15Nb2-600	2,81
SBA-15Nb8-600	3,39
SBA-15Nb16-600	2,81
SBA-15Nb32-600	2,39
SBA-15Nb2-800	1,41
SBA-15Nb8-800	2,76
SBA-15Nb16-800	2,15
SBA-15Nb32-800	2,50

Os resultados apresentados na Tabela 15 mostram que a mais alta razão **B/L** está sempre relacionada as amostras de SBA-15Nb8, independentemente da temperatura de calcinação. Entretanto, a razão **B/L** atinge os valores mais elevados para as menores concentrações em massa de Nb, mais especificamente até 8% e, decresce progressivamente, à medida que atinge os mais altos valores de concentração em massa de Nb, tendo por consequência a diminuição da acidez.

Por meio da Figura 43 é possível observar a correlação entre a concentração de Nb (2 a 32) e a razão **B/L** calculada previamente. Nesse sentido, observando-se

o aumento da temperatura de calcinação e os resultados estabelecidos na razão **B/L** verificou-se um decréscimo da acidez. Além disso, o gráfico também mostra que a razão B/L é máxima para as amostras contendo 8 % m/m de Nb independente da temperatura de calcinação. Essas observações são consistentes com os resultados obtidos por adsorção/dessorção de N₂, DRX, XPS e DR UVVIS, que também sugerem a influência da temperatura de calcinação como um dos fatores responsáveis pela presença de espécies poliméricas do tipo NbO_x no suporte de sílica, diminuindo a área superficial e também diminuindo a acidez [164].

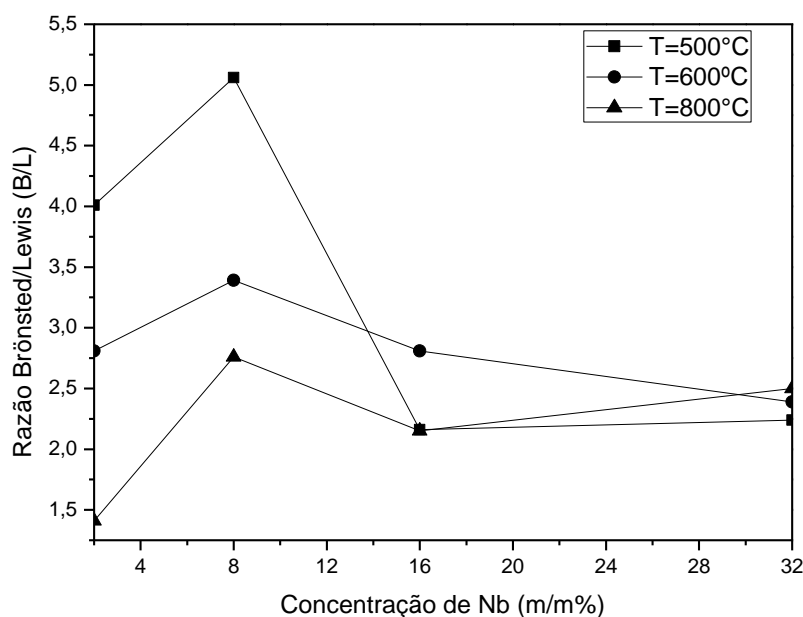


Figura 43. Correlação entre a concentração de Nb para as amostras de SBA-15Nb2-32 e a razão **B/L** nas temperaturas de 500, 600 e 800 °C.

Marin *et al.* também observaram modificações nas propriedades ácidas na superfície do catalisador Nb₂O₅•*n*H₂O quando submetido a tratamento térmico [165]. Segundo os autores, quando o sólido foi submetido a temperatura de calcinação superior a 500 °C a acidez de Lewis aumenta, por outro lado, a acidez de Brønsted-Lowry vai diminuindo. Como resultado da acidez total do sólido, levando em consideração, a razão dos sítios ácidos de Brønsted/Lewis, a inatividade dos sítios ácidos é crescente, tornando-se muito fraca e, por consequência, inativa, corroborando os resultados calculados e apresentados na Tabela 14.

Investigação catalítica dos sólidos SBA-15-Nb2 a SBA-15Nb 32

Os sólidos preparados, SBA-15-Nb2-32 calcinados em diferentes temperaturas (500, 600 e 800 °C) foram investigados como catalisadores na reação de esterificação do ácido propiônico como uma reação modelo para a produção de biodiesel.

Os resultados catalíticos da conversão do ácido em éster utilizando metanol estão apresentados na Figura 44.

A melhor atividade catalítica foi encontrada para o catalisador SBA-15Nb2 calcinado a 500 °C, Figura 44 (a), os demais resultados mostraram que a conversão do ácido propiônico diminui progressivamente quando a concentração de Nb aumenta, bem como, quando o tratamento térmico ultrapassa 600 °C, evidenciando que a atividade catalítica praticamente é perdida quando os sólidos são calcinados a 800 °C.

As implicações da perda da atividade catalítica, podem ter relação direta com a perda de acidez apresentada pelos sólidos, bem como, os outros dados obtidos na caracterização dos materiais, aos quais todas as amostras foram submetidas, mostrando a diminuição da área superficial e sugerindo mudanças na morfologia, por exemplo.

Os resultados obtidos por adsorção de N₂, DRX, XPS e DRUV VIS também sustentam essa possibilidade de perda da acidez e sugerem que o aumento da temperatura de calcinação possa incrementar a presença de espécies poliméricas do tipo NbO_x na rede de sílica [159-161].

Iizuka *et al.* relataram a diminuição da atividade catalítica para o sólido Nb₂O₅•*n*H₂O nas reações de isomerização do 1-butenol, polimerização e desidratação do 2-butanol causado pelo tratamento térmico superior a 500 °C. De acordo com os autores a causa da diminuição da acidez está na inatividade da acidez de Brønsted e de Lewis após a calcinação em temperaturas mais altas [166].

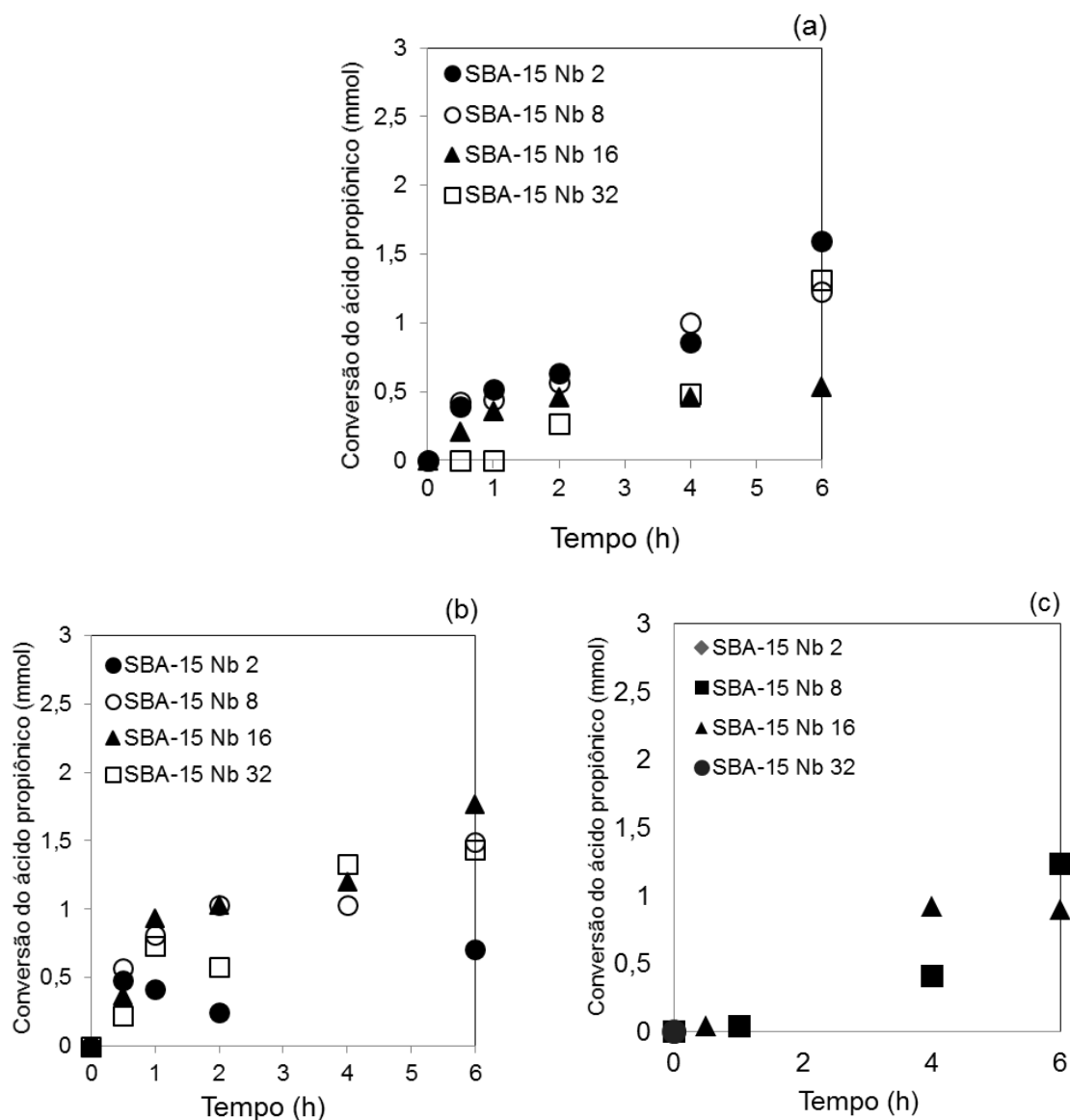


Figura 44. Valores de conversão em mmol da reação de esterificação do ácido propiônico em metanol pelos sólidos SBA-15Nb2-32 nas temperaturas de 500 (a), 600 (b) e 800 (c) °C.

A perda da atividade catalítica fica mais evidente quando a concentração de Nb é normalizada em termos de velocidade inicial de reação, ou seja, a medida experimental do tempo em que o produto é formado à medida que o reagente é consumido, levando em consideração os instantes iniciais da reação. Portanto, não havendo alterações significativas na reação química, seja pela formação de intermediários ou por elevadas conversões de produtos da reação. Esse procedimento experimental, considera o método das velocidades iniciais.

As curvas cinéticas da reação de esterificação do ácido propiônico normalizada em termos de concentração de Nb e da velocidade inicial de reação estão apresentadas na Figura 45.

O sólido que mostrou a melhor atividade foi o SBA-15Nb2 500, Figura 45 (a), esse resultado pode ser atribuído a alta dispersão das espécies de Nb na superfície sugerida pelas análises de MET (Figura 41), assim como, as medidas de adsorção/dessorção de N₂, devido a área superficial elevada, comparável a SBA-15 pura e da distribuição dos sítios ácido de **B/L** para baixa temperatura de calcinação.

Os perfis da velocidade inicial de reação (Figura 45) também explicitam a baixa atividade catalítica das amostras calcinadas a 600 (b) e 800 °C (c).

Embora poucos relatos envolvendo matrizes mesoporosas contendo Nb estejam presentes na literatura, os resultados aqui discutidos são comparáveis aos processos conhecidos, os quais destacam o efeito promotor do Nb quando suportado em pequenas quantidades, contribuindo para o aumento da atividade catalítica e prolongando a vida do catalisador [109,110,113].

Nos estudos de García-Sancho *et al.* Os autores descrevem o efeito da concentração do catalisador afetando o rendimento da produção de biodiesel. A atividade catalítica, segundo eles, não é melhorada pelo acréscimo de Nb na matriz de sílica mesoporosa MCM-41, provavelmente devido as limitações de transferência de massa do catalisador quando a excessiva carga de Nb dificulta o contato com os reagentes [98,163].

Buscando ainda um melhor entendimento dos resultados catalíticos obtidos para os materiais preparados e confrontando-os com os resultados apresentados nas Figuras 44 a 45, uma boa correlação pôde ser encontrada em termos de concentração de Nb (SBA-15Nb2) para todas as séries, o que significa dizer, amostras calcinadas a 500, 600 e 800 °C apresentaram a melhor atividade catalítica, conforme mostra a Figura 46.

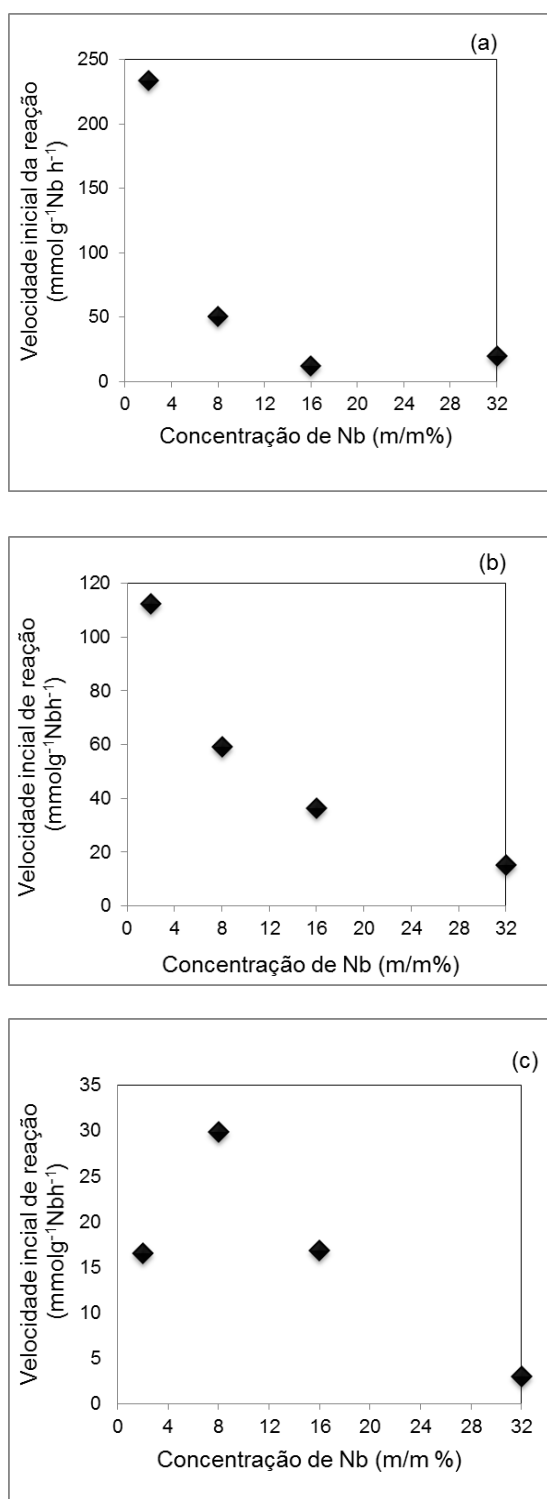


Figura 45. Dependência entre velocidade inicial de reação e a concentração de Nb para os catalisadores testados, SBA-15Nb2-32 calcinados a 500 (a), 600 (b) e 800 °C (c).

Pelas propriedades apresentadas para os catalisadores mais ativos foi possível entender a interação entre as espécies de Nb e os grupos silanóis na superfície da sílica por meio da formação de ligações Si-O-Nb. Essas propriedades são quimicamente e termicamente estáveis até aproximadamente 500 °C com consideráveis contribuições dos sítios ácidos de Brönsted.

Além disso, tais características são muito adequadas para a interação entre as moléculas orgânicas, tais como aquelas com grupos carboxílicos em sua estrutura, o que contribui para o mecanismo de reação da esterificação [20,21].

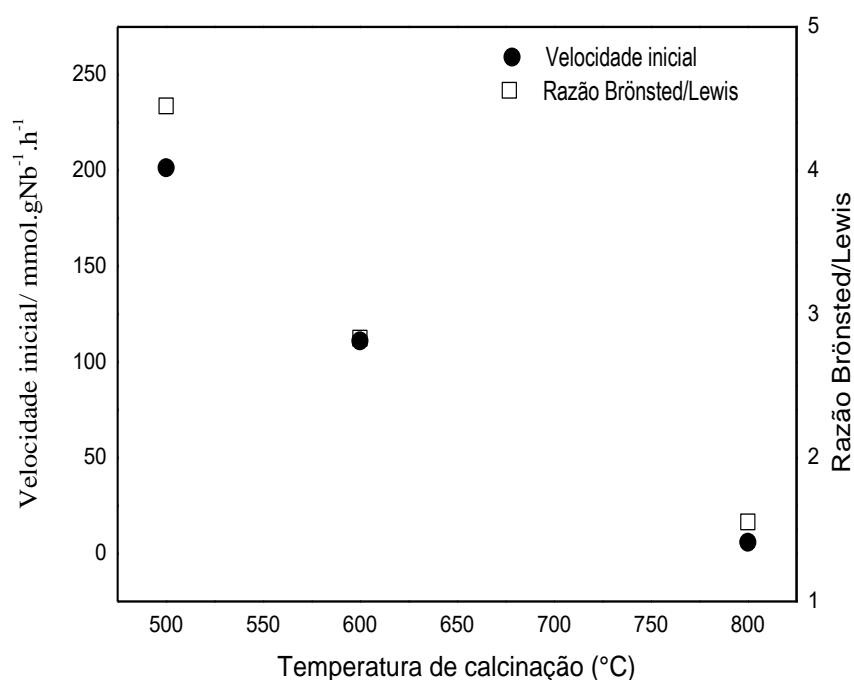


Figura 46. Correlação entre velocidade inicial de reação, concentração de Nb e a razão B/L para os catalisadores SBA-15Nb2 calcinados a 500, 600 e 800 °C.

A capacidade de reciclagem dos sólidos catalíticos testados também foi avaliada no contexto da preparação de catalisadores aptos e estáveis para processos de catálise heterogênea.

Para esse estudo o catalisador que apresentou melhor desempenho catalítico (SBA-15Nb2-500) foi reaproveitado após ter sido utilizado em condições solvotérmicas, pelo simples processo de filtração, lavagem com metanol e secagem a 100 °C e, posteriormente, reusado em três experimentos de reciclagem.

O sólido foi colocado na mistura de reação e a conversão do ácido propiônico ao éster por metanol foi determinada por titulação da acidez remanescente [118].

O desempenho do catalisador no estudo de reciclagem está mostrado na Figura 47. Para a primeira reação catalítica o rendimento de conversão foi de 99% e após os testes de reciclagem o sólido apresentou pequena desativação, mantendo-se estável a 92% no último teste de reciclagem, sugerindo a ótima estabilidade do catalisador em termos de atividade catalítica sem significativa desativação.

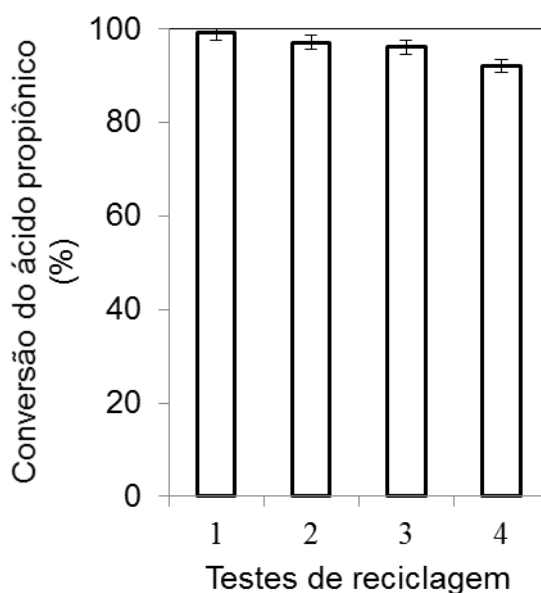


Figura 47. Estudo da reutilização do catalisador SBA-15Nb2-500 na reação de esterificação do ácido propiônico por metanol. Condições de reação: 10 mmol de ácido propiônico, 120 °C, 25 mL de metanol (razão molar álcool/ácido = 15), 50 mg de catalisador, por 6 h.

A reação de esterificação do ácido propiônico por metanol também foi avaliada para SBA-15 pura (resultado não apresentado), entretanto não houve atividade catalítica significativa, sendo esse resultado atribuído a fraca acidez apresentada pela SBA-15 e confirmando que a presença de nióbio na sílica mesoporosa é o responsável pela atividade catalítica que os sólidos resultantes apresentaram.

4.3 Preparação de nanopartículas de óxido nióbio (Nb_2O_5)

O desenvolvimento de metodologias de preparação de nanopartículas de Nb_2O_5 tem sido intensificado nos últimos anos, com a finalidade de obter materiais com área superficial específica elevada, morfologia/fase cristalina/grau de cristalinidade controlados, natureza e quantidade de grupos superficiais, propriedades texturais apropriadas, entre outras características, visando aplicações catalíticas, por exemplo [89,90,167,168].

Dentre as metodologias conhecidas para o desenvolvimento desses materiais destacam-se: o processo sol-gel; o método de precursores poliméricos; o método de co-precipitação e o método hidrotérmico. Embora essas metodologias sejam bastante difundidas, algumas apresentam dificuldades relacionadas à cristalização do material [168-170].

Sabe-se que os íons Nb(V) são muito instáveis em solução aquosa, o íon Nb(V) facilmente hidrolisa na presença de água, precipitando óxido de nióbio hidratado ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), também conhecido com ácido nióbico. Entretanto, os íons Nb(V) reagem facilmente com peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e um complexo peroxo-nióbio solúvel em água é obtido [82,90,171]. Assim, as nanopartículas de óxido de nióbio podem ser obtidas por meio de tratamento térmico.

Nesse trabalho as nanopartículas de Nb_2O_5 foram sintetizadas pelo método hidrotérmico, empregando-se condições brandas de reação, de acordo com procedimento relatado por Uekawa e colaboradores [90].

A Figura 48 mostra o espectro de FTIR do material obtido na tentativa de síntese das nanopartículas de Nb_2O_5 . O aparecimento de bandas na região entre 3000 e 3600 cm^{-1} estão relacionadas aos estiramentos simétrico (OH) e assimétrico (OH) das moléculas de água absorvidas na estrutura do Nb_2O_5 . Uma banda na região de 1630 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação angular das moléculas de água. Próximo a 900 cm^{-1} encontra-se uma banda relacionada a ligação O-O do grupo peroxo (-O-O-H). A banda referente a ligação Nb-O deveria ser vista em aproximadamente 650 cm^{-1} , entretanto, não pode ser observada. Em 1414 cm^{-1} , próximo a banda referente à deformação angular de moléculas de água, observam-se bandas de pequena intensidade, provavelmente resultado de vibrações

referentes ao componente orgânico residual do precursor $(\text{NH}_4[\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_n)$ [90,138].

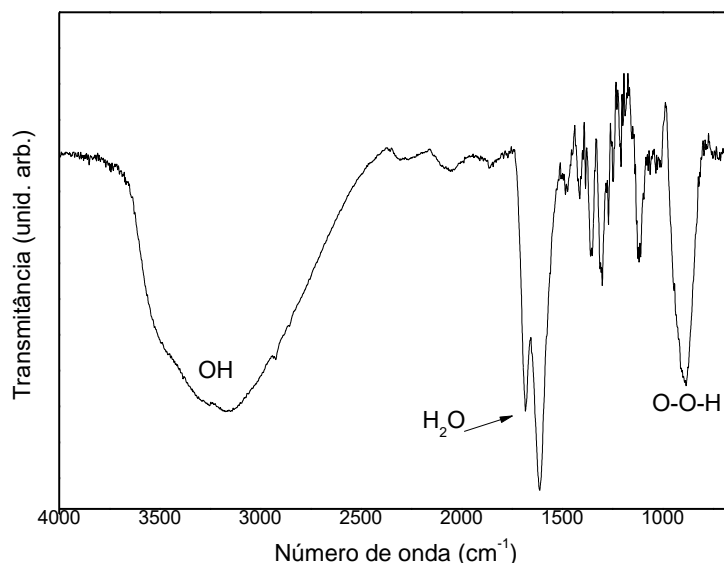


Figura 48. Espectro de FTIR das nanopartículas de Nb_2O_5 preparadas nesse trabalho.

O espectro de FTIR mostra evidências da formação do complexo peroxo-nióbio. Os íons Nb(V) reagem facilmente com peróxido de hidrogênio. O processo de clivagem das pontes oxo e hidroxio no ácido nióbico ocorre pela coordenação do íon peroxo O_2^{2-} ao Nb(V) [90].

Por meio da técnica de adsorção/dessorção de N_2 encontrou-se área superficial do sólido preparado de $303,38 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, valor superior à do material preparado e apresentado por Uekawa e colaboradores ($275 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). A área superficial encontrada também está acima da área superficial do óxido de nióbio comercial (maciço) com $25 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. O resultado já era esperado, uma vez que a metodologia de síntese previa a melhoria das características físicas do material quando comparado ao óxido comercial ou outros materiais obtidos por diferentes metodologias de síntese [90,148,173].

A Figura 49 mostra a isoterma de adsorção/dessorção de N_2 para o sólido preparado. A imagem revela a isoterma do tipo I, segundo classificação da IUPAC, atribuída a materiais microporosos [122,123].

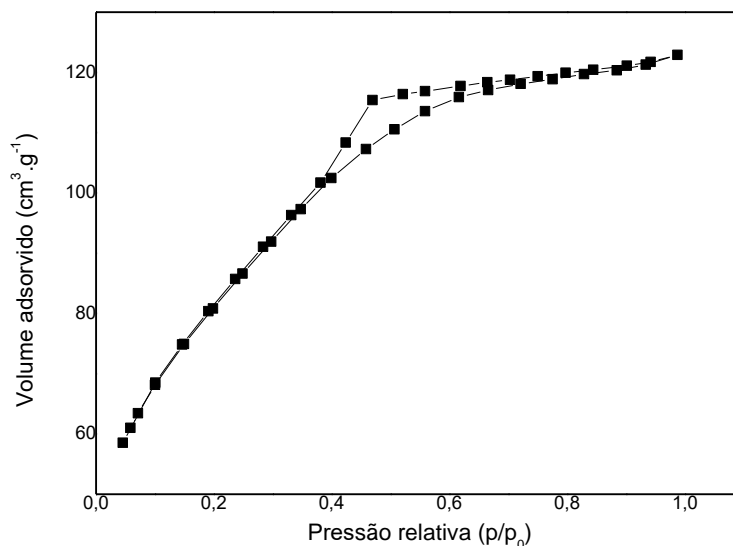


Figura 49. Isoterma de adsorção/dessorção de N_2 para nanopartículas de Nb_2O_5 preparadas.

Para os sólidos microporosos, a isoterma do tipo I mostra um ramo praticamente vertical na primeira região da curva ($p/p_0=0,1$), pois os poros adsorvem o gás com facilidade, devido ao tamanho de poros ser menor do que 20 \AA . Na continuidade, a adsorção continua de forma praticamente constante até que o fenômeno da condensação começa a ocorrer [122,123].

O difratograma de raios X (Figura 50) mostra picos de difração alargados que correspondem ao Nb_2O_5 . O tamanho das partículas foi estimado utilizando a equação de Scherrer, tomando como referência a largura a meia altura do pico de maior intensidade ($22,5^\circ$) em valores de 2θ (JCPDS 28-317). O tamanho médio das fases cristalinas foi estimado em $4,1 \text{ nm}$, evidenciando a formação de nanopartículas, além do alargamento dos picos, comparável ao obtido na literatura [172].

O método de Scherrer emprega a seguinte equação:

$$D = \frac{K\lambda}{B \cos \theta}$$

Considerando,

D = Diâmetro da partícula

K = constante de Scherrer para partículas esféricas

B = FWHM (Largura do pico à meia altura em radianos)

$\lambda = 0,15418 \text{ nm}$ (radiação)

θ = ângulo em radianos

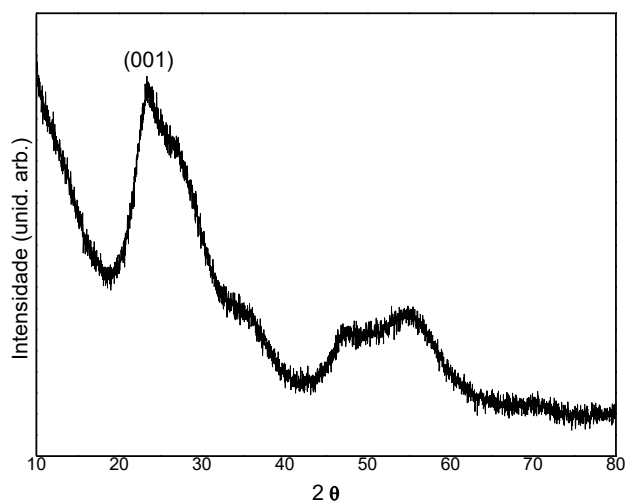


Figura 50. Difratoograma de raios X das nanopartículas de Nb_2O_5 .

A formação de espécies cristalinas em geral necessita temperaturas superiores a 500 °C para o Nb_2O_5 , entretanto, por meio dessa metodologia, sem nenhum tratamento térmico, até o momento, foi possível obter um material com a presença de cristalitos na ordem de nanopartículas [90]. Portanto, a metodologia adotada nesse trabalho parece conduzir a preparação de partículas na escala nano.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) são mostradas na Figura 51 e corroboram o resultado obtido por DRX. As nanopartículas de Nb_2O_5 apresentam morfologia esférica.

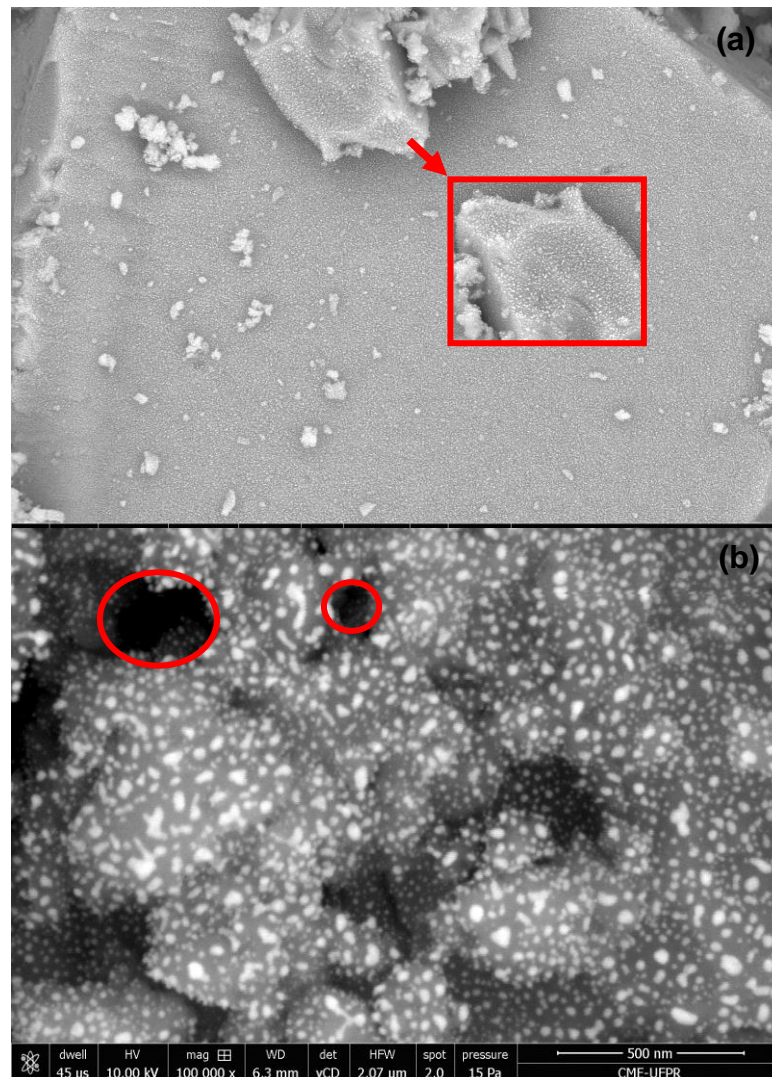


Figura 51. Imagens de MEV para o sólido Nb_2O_5 , em (a) sinais relativos aos elétrons retro-espalhados (BSE) e em (b) sinais oriundos de elétrons secundários (ES).

A Figura 51 mostra as imagens de MEV para o sólido Nb_2O_5 , com sinais relativos aos elétrons retro-espalhados (BSE) (a) e sinais oriundos de elétrons secundários (ES) (b). Os elétrons retro-espalhados (BSE) são partículas de maior energia cinética, em torno de 50 eV, emitidas a partir de regiões mais profundas do material. Os BSE estão associados às características individuais de cada material, mais especificamente, com relação ao número atômico (Z) [135]. Na Figura 51a, pode ser observado pontos pequenos, com tonalidade mais clara, que podem estar relacionados à presença de Nb, quando comparado em contraste com o fundo mais escuro em cinza (destacados em vermelho). A Figura 51 (b) mostra imagem relativa a elétrons secundários (ES) equivalentes aos elétrons de baixa energia cinética (5-

50 eV). Os ES são gerados por todo o volume de interação, mas devido à baixa energia, somente os da superfície do material é que serão emitidos [135]. Uma das características marcantes dessas imagens é a profundidade de campo, além de representar uma visão tridimensional do material. A parte em destaque na figura (realçado em vermelho), sugere a presença de poros entre as nanopartículas esféricas ali mostradas, devido a profundidade da imagem.

A Figura 52 mostra um conjunto de imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET), que evidenciam a morfologia esférica e a distribuição homogênea das nanopartículas de Nb_2O_5 pelo material analisado. O tamanho das nanopartículas foi estimado pelo software ImageJ® na ordem de 4,7 nm, muito próximo ao valor obtido por meio da aplicação da equação de Scherrer e comparável à literatura [90].

O sólido obtido foi submetido à adsorção com piridina e monitorado por meio de espectroscopia de refletância difusa com transformada de Fourier (DRIFTS) (Figura 53) a fim de se determinar os sítios ácidos presentes.

O espectro de DRIFTS do sólido mostrou as bandas típicas para os sítios ácidos de Lewis (**L**) na região de 1446 e 1610 cm^{-1} , além dos sítios ácidos de Brönsted-Lowry (**B**), sendo o mais acentuado em 1550 cm^{-1} . O espectro claramente mostra também uma banda na região de 1494 cm^{-1} relacionada à contribuição de ambos os sítios (**B+L**) [143,144].

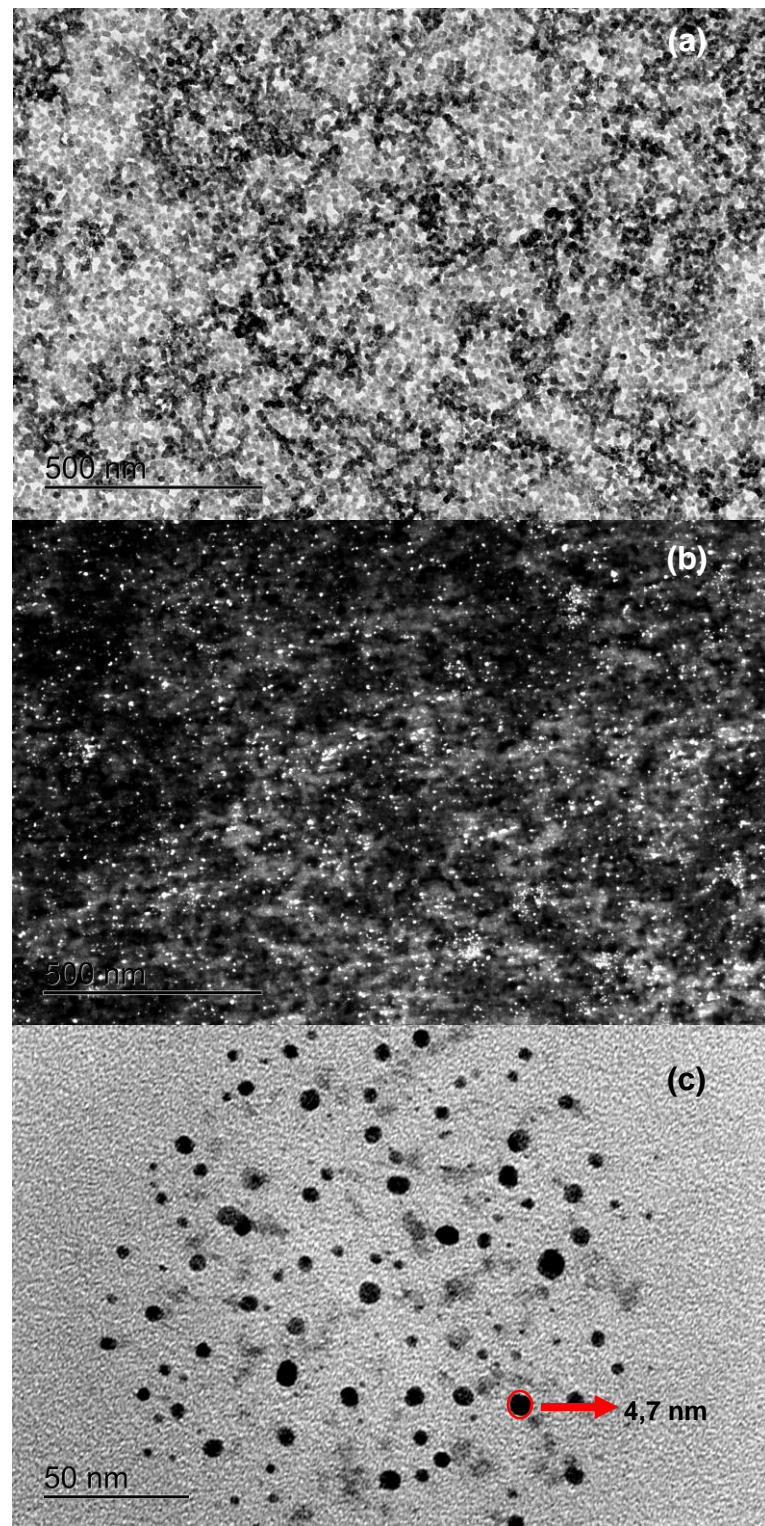


Figura 52. Imagens de MET para o sólido Nb_2O_5 : (a) magnitude de 500 nm, (b) magnitude de 500 nm em campo escuro (c) magnitude de 50 nm.

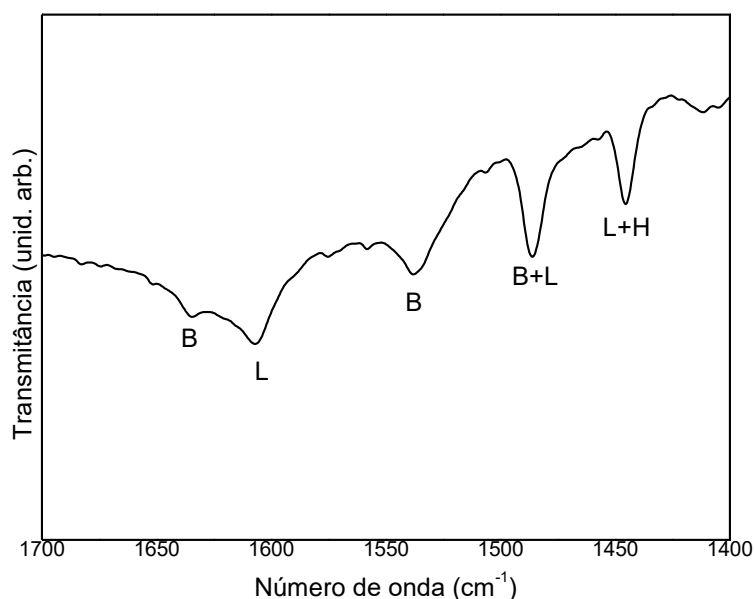


Figura 53. Espectro de DRIFTS após a amostra do sólido Nb_2O_5 ser submetida a adsorção de piridina.

As propriedades ácidas do catalisador foram ainda quantificadas pela metodologia de dessorção com temperatura programada (TPD), empregando moléculas adsorvidas irreversivelmente (amônia) na superfície da amostra (amônia – TPD) (Figura 54).

A curva de TPD mostrou apenas dois picos de dessorção, o primeiro entre 80 - 150 °C e o segundo entre 250-350 °C, apresentando uma área de dessorção de 0,70 mmol/g (acidez total), sugerindo a presença de sítios ácidos de fraca e média intensidade, conforme sinalizado na Figura 54 (linha azul).

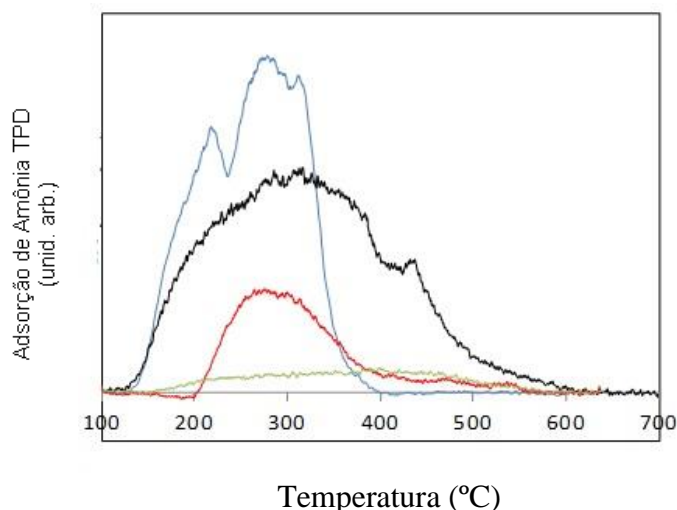


Figura 54. Perfil de dessorção de amônia com temperatura programada (TPD) para o sólido Nb_2O_5 (representado pela linha azul).

De acordo com a literatura, no trabalho relatado por Chary *et al.* foram investigados diferentes percentuais de Nb_2O_5 impregnado em V_2O_5 , para aplicações catalíticas. Entre os sólidos preparados pelos autores o composto $\text{V}_2\text{O}_5\text{Nb}_2\text{O}_5$ 10 % m/m apresentou sítios ácidos de fraca e média intensidade com área de dessorção de 0,085 mmol/g, abaixo da área de dessorção do sólido aqui apresentado [173].

Os dados de XPS mostraram o esperado para o óxido de nióbio, com o estado pentavalente de oxidação do íon metálico. Encontrou-se dois componentes de Nb 3d (dubleto), podendo ser observados nas regiões entre 207 eV ($3d_{5/2}$) e 219,8 eV ($3d_{3/2}$), valores de energia de ligação típicos para Nb (V) (Figura 55) [136,137].

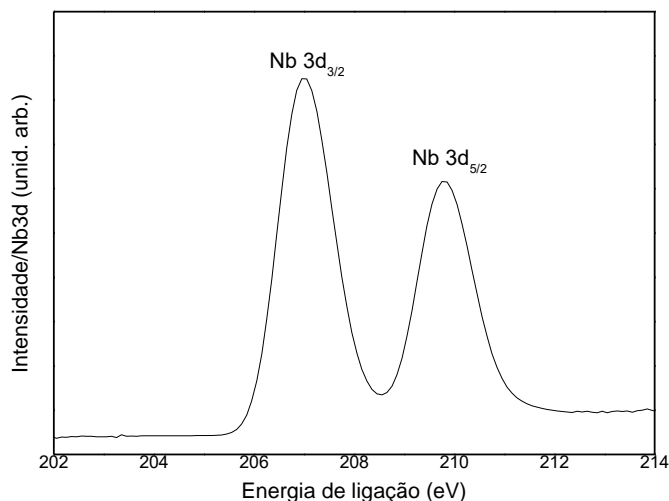


Figura 55. Espectro de XPS do sólido Nb₂O₅ para a região de Nb 3d.

Investigação da atividade catalítica

Quando utilizado como catalisador de fase heterogênea na reação de esterificação do ácido propiônico na presença de metanol o sólido (Nb₂O₅) mostrou-se ativo considerando-se as condições de reação empregadas. A Figura 56 mostra o desempenho catalítico do sólido preparado em termos de conversão de ácido ao éster obtido em diferentes tempos de reação.

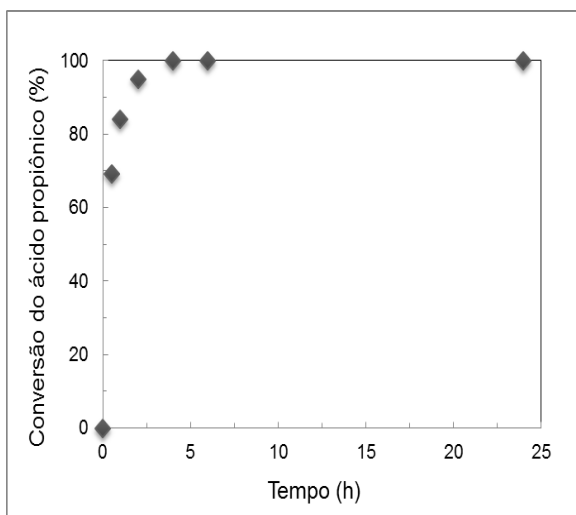


Figura 56. Resultado de conversão (%) para a reação de esterificação do ácido propiônico em metanol utilizando como catalisador as nanopartículas de Nb₂O₅. Condições de reação: ácido propiônico (10 mmol); metanol - razão molar 30:1 em relação ao ácido; 50 mg de catalisador; 0,5 mmol de di-hexiléter (padrão interno); T = 60 °C; sob refluxo.

O bom desempenho catalítico das nanopartículas de Nb_2O_5 na reação de esterificação do ácido propiônico pode ser explicado pela contribuição de ambos os sítios ácidos de Brønsted-Lowry e de Lewis presentes nesse composto, além da elevada área superficial específica mostrada pela adsorção/dessorção de N_2 .

A acidez do material catalítico desempenha um papel crucial na química dos catalisadores, de acordo com Wojciszak e colaboradores [174]. A acidez da nióbia hidratada foi estimada na reação de desidratação do isopropanol. Segundo esses autores a reação catalítica ocorre com a participação desses centros ácidos na superfície do catalisador [175].

A capacidade de reuso do material catalítico foi testada após a reação de esterificação do ácido propiônico em metanol em condições solvotérmicas. O sólido manteve-se estável em um ciclo de reuso, atingindo 97% de conversão em éster alquílico, com pequena perda na conversão. Devido as dificuldades de recuperação do sólido após o reuso, não foi possível verificar a estabilidade por mais ciclos catalíticos. A Figura 57 mostra a conversão do ácido propiônico em metanol sob condições solvotérmicas.

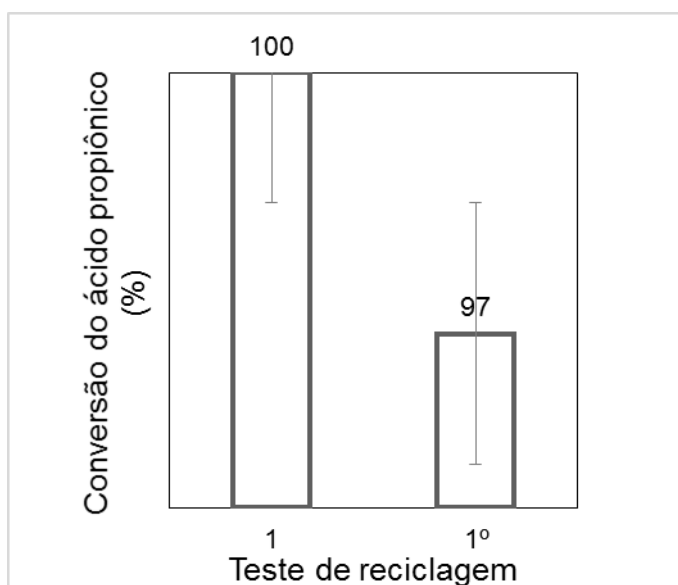


Figura 57. Estudo da reutilização do sólido Nb_2O_5 em dois ciclos catalíticos. Condições adotadas: 10 mmol de ácido propiônico, razão molar ácido:álcool (1:6); concentração mássica de catalisador (5%); temperatura (120 °C) e tempo (6 h).

A conversão em condições solvotérmicas, como de esperado, foi máxima (100%) quando o catalisador foi utilizado no primeiro uso. Uma pequena desativação

foi observada no 1º reuso sendo obtido 97% de conversão (Figura 57). Após o primeiro uso o catalisador sólido foi recuperado, lavado e tratado a temperatura de 100 °C. Acredita-se que após essa secagem branda do sólido em estufa, as características catalíticas do sólido tenham se mantido inalteradas. A pequena redução do valor de conversão no segundo uso pode estar relacionada a presença de resíduos da própria reação ainda presentes no sólido, interferindo na interação entre os reagentes e a superfície do catalisador.

Embora sejam poucos os relatos empregando-se nanopartículas de Nb_2O_5 como catalisadores em reações de esterificação/transesterificação, muitos estudos têm sido realizados no sentido de desenvolver materiais baseados em nióbia com controle estrutural, morfologia adequada, porosidade e elevada área superficial, visto que todos esses aspectos são importantes quando se visa aplicações não só catalíticas mas também outras aplicações baseadas nas características físicas, químicas, ópticas e eletrônicas desses materiais [176,177].

Após o reuso, o sólido foi recuperado do meio de reação, após decantação, lavado com solvente, três vezes e, após secagem a 100 °C foi novamente submetido a análises de DRX e de MET para avaliar a manutenção das nanopartículas de Nb_2O_5 . As Figuras 58 e 59, respectivamente, mostram o mesmo perfil mostrado anteriormente, sugerindo que após reuso o catalisador mantém ainda seu perfil cristalino e morfológico.

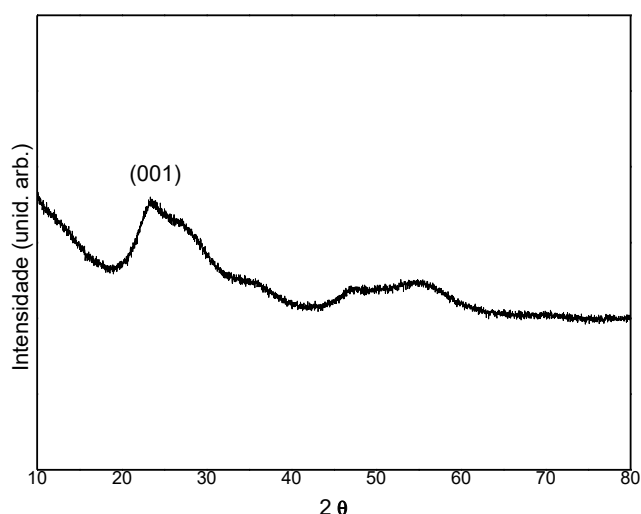


Figura 58. Difratograma de raios X das nanopartículas de Nb_2O_5 recuperadas após primeiro reuso como catalisador em reação de esterificação de ácido propiônico.

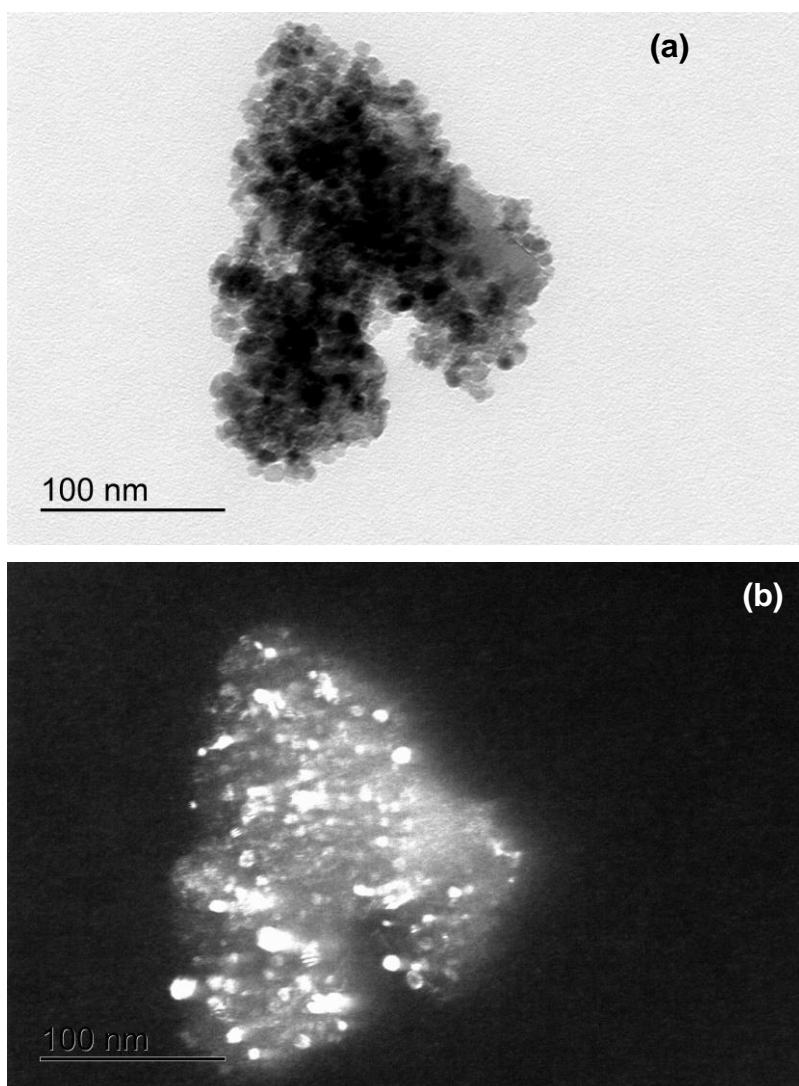


Figura 59. Imagem de MET do sólido Nb_2O_5 , após reuso como catalisador em reação de esterificação de ácido propiônico: (a) imagem em magnitude de 100 nm, campo claro e (b) imagem em campo escuro.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Em face das necessidades atuais de desenvolvimento de processos limpos e ambientalmente corretos, a catálise desempenha papel central. Dentre os sólidos que têm sido estudados, aqueles baseados em metais, óxidos inorgânicos, materiais em escala nanométrica, zeólitas, etc., apresentam-se como excelentes candidatos às mais diversas reações catalíticas.

Nesse contexto, o presente trabalho apresentou a preparação e caracterização de diferentes sólidos baseados em nióbio que foram utilizados como catalisadores em reações modelo para a preparação de biodiesel (esterificação de ácidos graxos).

Os sólidos aqui apresentados foram divididos em três grupos: 1) sílica preparada pelo processo sol-gel hidrolítico ácido com a inserção de espécies de nióbio *in situ*, também reconhecida como síntese direta; 2) matriz de sílica mesoporosa do tipo SBA-15 (preparada pelo processo sol-gel hidrotérmico) contendo espécies de nióbio, provavelmente na forma de Nb_2O_5 , onde as espécies de nióbio são incorporadas, pós-síntese, na matriz de sílica e 3) nanopartículas de Nb_2O_5 preparadas via método hidrotérmico.

Os sólidos sintetizados foram caracterizados por diferentes técnicas, como por exemplo: isotermas de adsorção/dessorção de N_2 (B.E.T.); difratometria de raios X de pó (DRX); espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta visível por refletância difusa (DRUV VIS); espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS); espectroscopia dispersiva de raios X EDS), determinação dos sítios ácidos (adsorção de amina), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR); determinação de sítios ácidos de Brönsted/Lewis com adsorção de piridina e avaliação por espectroscopia vibracional na região do infravermelho com refletância difusa (DRIFTS), análise termogravimétrica (TGA); microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Essas análises permitiram inferir algumas características dos sólidos aqui preparados, como por exemplo, a morfologia, a composição dos materiais, área superficial específica, características ácidas e de superfície e, algumas delas, posteriormente, correlacionadas com a atividade catalítica.

Os resultados obtidos na caracterização dos materiais preparados possibilitaram a correlação de informações estruturais e de superfície, auxiliando no

entendimento da atuação dos sólidos como catalisadores nas reações de esterificação avaliadas no trabalho.

Os resultados alcançados sugerem que as espécies de nióbio em diferentes suportes, aqui preparadas, são cataliticamente ativas nas reações de esterificação tanto frente ao ácido láurico, quanto em relação ao ácido propiônico, servindo de reações modelo para produção de biodiesel. Um dos destaques referente ao comportamento catalítico dos sólidos é de que quando o nióbio é suportado em pequenas quantidades, contribui sobremaneira para o aumento da atividade catalítica e prolonga a vida do catalisador.

Os resultados catalíticos para os três conjuntos de catalisadores ($\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$, SBA-15Nbxy, nanopartículas de Nb_2O_5) apresentaram excelente atividade, atingindo conversões em ésteres alquílicos acima de 90%. Os sólidos catalíticos também se apresentaram estáveis após testes de reciclagem, o que os qualifica também, para futuras aplicações em catálise heterogênea.

Como sugestões de atividades futuras derivadas dos resultados obtidos nesse trabalho estão: a realização de testes com os sólidos em reações de transesterificação de triacilglicerois (óleos vegetais); selecionar os sólidos mais ativos cataliticamente, nos estudos realizados, estabelecendo as condições adequadas para investigar o uso na produção de ésteres etílicos em escala maior do que a de bancada (*scale up*) e, também, da elaboração de reatores de dimensões adequadas em parceria com o Instituto Federal de Santa Catarina, Campus Chapecó(SC).

6. REFERÊNCIAS

- [1] J. Hagen, *Cat. Tech.* 7, 4, **2003**, 130-138.
- [2] J. Hagen, *Industrial Catalysis: a practical approach*, Wiley-VCH, **1999**.
- [3] S. Green, *Industrial Catalysis*, Macmillan Company, New York, **1928**.
- [4] G. M. Schwab, in J. R. Anderson and M. Boudart, *Catalysis Science and Technology*, Vol. 2, Springer, New York, **1981**.
- [5] D. Pottmaier, *Renew. Sust. Energy Rev.* 19, **2013**, 678-691.
- [6] P. T. Anastas, J. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press: Oxford, **1998**.
- [7] E. J. Lenardão, R. A. Freitag, M. J. Dabdoub, A. C. F. Batista, C. C. Silveira, *Quim. Nova* 26, **2003**, 123-129.
- [8] R. A. Sheldon, *R. Acad. Sci. Paris, Chem.* 3, **2000**, 541-555.
- [9] I. Fechete, Y. Wang, J. C. Vedrine, *Catal. Today* 189, **2012**, 2-27.
- [10] J. N. Armor, *Catal. Today* 163, **2011**, 3-9.
- [11] K. Wilson, A. F. Lee, *Catal. Sci. Technol.* 2, **2012**, 884-897.
- [12] A. F. Lee, J. A. Bennett, J. C. Manayil, K. Wilson, *Chem. Soc. Rev.* 43, **2014**, 7887-7916.
- [13] A. Ajanovic, *Renew. Energy* 60, **2013**, 733-738.
- [14] S. J. Sarma, G. S. Dhillon, S. K. Brar, Y. L. Bihan, G. Buelin, M. Verma, *Renew. Ener.* 60, **2013**, 566-571.
- [15] L. T. Thanh, K. Oskitsu, L. V. Boi, Y. Maeda, *Catalysts* 2, **2012**, 191-222.
- [16] BRASIL. Resolução do Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) nº 6 de 06/09/2009.
- [17] Boletim Mensal do Biodiesel. Acesso em 16/05/2016. Disponível em: <http://www.anp.gov.br>.
- [18] P. A. Z. Suarez, S. M. P. Meneghetti, *Quim. Nova* 30, **2007**, 2068-2071.
- [19] L. P. Ramos, F. R. Silva, A. S. Mangrich, C. S. Cordeiro. *Rev. Virtual Quim.* 3, **2011**, 385-405.
- [20] F. Ma, M. A. Hanna. *Bioresour. Technol.* 70, **1999**, 1-15.
- [21] U. Schuchardt, R. Serchelia, R. M. Vargas. *J. Braz. Chem. Soc.* 9, **1998**, 199-210.
- [22] E. Santacesaria, G. M. Vicente, M. Di Serio, R. Tesser, *Catal. Today*, **2012**, 2-13.

- [23] A. Demirbas, *Energ. Convers. Manage.* 50, **2009**, 14-34.
- [24] M. Chai, Q. Tu, M. Lu, Y. J. Yang, *Fuel Proc. Tech.* 125, **2014**, 106-113.
- [25] R. Morrison, R. Boyd, *Química Orgânica*, 6ª edição, Lisboa: Fundação Calouse Gulbenkian, **1972**.
- [26] C. J. A. Mota, C. X. A. da Silva, V. I. C. Gonçalves, *Quim. Nova* 32, 3, **2009**, 639-648.
- [27] H. O. L. Fischer, E. Baer, *Chem. Rev.* 29, 2, **1941**, 287-316.
- [28] M. Sutter, E. da Silva, N. Duguet, Y. Raoul, E. Métay, M. Lemaire, *Chem. Rev.* 115, 16, **2015**, 8609–8651.
- [29] N. R. Shiju, D. R. Brown, K. Wilson, G. Rothenberg, *Top Catal.* 53, **2010**, 1217-1223.
- [30] P. U. Okoye, B. H. Hameed, *Renew. Sust. Energy Rev.* 53, **2016**, 558-574.
- [31] M. Lotti, J. Pleiss, F. Valero, P. Ferrer, *Biotechnol. J.* 10, **2015**, 22-30.
- [32] A. Kumari, P. Mahapatra, V. K. Garlapati, R. Banerjee, *Biotechnol. Biofuels* 2, 1, **2009**, 1-7.
- [33] C. C. Akoh, S. W. Chang, G. C. Lee, J. F. Shaw, *J. Agric. Food Chem.* 55, **2007**, 8995-9005.
- [34] M. K. Modi, J. R. C. Reddy, B. V. S. K. Rao, R. B. N. Prasad, *Bioresour. Technol.* 98, **2007**, 1260-1264.
- [35] M. K. Modi, J. R. C. Reddy, B. V. S. K. Rao, R. B. N. Prasad, *Biotechnol. Lett.* 28, **2006**, 637-640.
- [36] Y. Luo, Y. Zheng, Z. Jiang, Y. Ma, D. Wei, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 73, **2006**, 349-355.
- [37] D. Royon, M. Daz, G. Ellenrieder, S. Locatelli, *Bioresour. Technol.* 98, **2007**, 648-653.
- [38] A. V. L. Pizarro, E. Y. Park, *Process Biochem.* 38, **2003**, 1077-1082.
- [39] D. N. Tran, K. J. Balkus, Jr., *ACS Catal.* 1, **2011**, 956- 968.
- [40] M. Babaki, M. Yousefi, Z. Habibi, J. Brask, M. Mohammadi, *J. Bioch. Eng.* 44, **2015**, 182-197.
- [41] F. Su, Y. Guo, *Green Chem.* 16, **2014**, 2934-2957.
- [42] O. E. Ajala, F. Aberuagba, T. E. Odetoeye, A. M. Ajala, *Chem. Bio. Eng. Rev.* 2, **2015**, 145-156.
- [43] M. Canakci, J. V. Gerpen, *Trans. Autom. Sci. Eng.* 42, **1999**, 1203-1210.

- [44] A. Bail, V. C. dos Santos, M. R. de Freitas, L. P. Ramos, W. H. Schreiner, G. P. Ricci, K. J. Ciuffi, S. Nakagaki. *App. Catal. B-Environ.* 130-131, **2013**, 314-324.
- [45] V. C. dos Santos, A. Bail, H. O. Okada, L.P. Ramos, K. J. Ciuffi, O. J. Lima, S. Nakagaki. *Ener. Fuels.* 25, **2011**, 2794-2802.
- [46] K. Wilson, A. F. Lee, *Phil. Trans. R. Soc. A374*, **2015**, 1-23.
- [47] S. Semwal, A. K. Arora, R. P. Badoni, D. K. Tuli, *Bioresource Technol.* 102, **2011**, 2151-2161.
- [48] R. Sánchez-Vázquez, C. Pirez, J. Iglesias, K. Wilson, A. F. Lee, J. A. Melero, *Chem. Cat. Chem.* 5, 4, **2013**, 994-1001.
- [49] L. L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.* 90, **1990**, 33-72.
- [50] S. Sakka, *Handbook of sol-gel Science and technology: processing, characterization, and applications*, 1^a ed., USA: Kluwer Academic Publishers, **2005**.
- [51] A. Vioux, *Chem. Mater.* 9, **1997**, 2292-2299.
- [52] A. M. Buckley, M. Greenblatt. *J. Chem. Educ.* 71, 7, **1994**, 599-602.
- [53] C. Airoidi, R.F. Farias. *Quim. Nova.* 27, 1, **2004**, 84-88.
- [54] E. S. Ribeiro, S. S. Rosatto, Y. Gushikem, L. T. Kubota. *J. Sol. State Eletroc.* 7, **2003**, 665-670.
- [55] A. Arone, E. Marenga, V. Califano, E. Fanelli, P. Pernice, M. Trifuoggi, A. Vergara, *J. Sol-gel Sci. Tecnol.* 43, **2007**, 193-204.
- [56] A. Bail, Tese (Doutorado em Química Inorgânica) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, PR, **2012**. 128 f.
- [57] K. Qian, X. Shen, Y. Wang, Q. Gao, H. Ding, *Energy* 93, 2, **2015**, 2251-2257.
- [58] V. C. dos Santos, Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, PR, 105 f., **2010**.
- [59] A. Macario, F. Verri, U. Diaz, A. Corma, G. Giordano, *Catal. Today*, 204, **2013**, 148-145.
- [60] J. García, T. López, M. Álvarez, D.H. Aguilar, P. Quintana, *J. Non-Cryst. Solids*, 354, **2008**, 729-732.
- [61] N. Pal, A. Bhaumik, *Adv. Colloid. Interfac.* 189-190, **2013**, 21-41.
- [62] Z. A. Allothman, *Materials*, 5, **2012**, 2874-2902.
- [63] T. Yanagisawa, T. Schimizu, K. Kiroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 63, **1990**, 988-992.

- [64] N. Linares, A. M. Silvestre-Albero, E. Serrano, J. Silvestre-Albero, J. García-Martínez, *Chem. Soc. Rev.* 43, **2014**, 7681-7717.
- [65] A. Corma, A. Martinez, V. Martinezsoria, J. B. Montón, *J. Catal.* 153, **1995**, 25-31.
- [66] A. Corma, *Chem. Rev.* 97, **1997**, 2373-2419.
- [67] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* 114, **1992**, 10834-10843.
- [68] A. A. S. Alfaya, L. T. Kubota, *Quim. Nova* 25, **2002**, 835-841.
- [69] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science*, 279, **1998**, 548-552.
- [70] Y. Wan, D. Zhao, *Chem. Rev.* 107, **2007**, 2822-2860.
- [71] M. K. M. Jaroniec, C. H. K. R. Ryoo, *Chem. Mat.* 12, **2000**, 1961-1968.
- [72] N. Rahmat, A. Z. Abdullah, A. R. Mohamed, *Am. J. App. Sci.* 7, **2000**, 1579-1586.
- [73] K. Szczodrowski, B. Prélôt, S. Lantenois, J. Douillard, J. Zajac, *Micropor. Mesopor. Mat.* 124, **2009**, 84-93.
- [74] X. He, D. Antonelli, *Angew. Chem. Int. Edit.* 41, **2002**, 214-229.
- [75] J.A. Melero, L.F. Bautista, J. Iglesias, G. Morales, R. Sánchez-Vázquez, *Catal. Today* 195, **2012**, 44-53.
- [76] G. Morales, A. Osatiashtiani, B. Hernandez, J. Iglesias, J. A. Melero, M. Paniagua, D.R. Brown, M. Granollers, A.F. Lee, K. Wilson, *Chem. Commun.* 50, **2014**, 1742-11745.
- [77] A. Osatiashtiani, A.F. Lee, M. Granollers, D.R. Brown, L. Olivi, G. Morales, J. A. Melero, K. Wilson, *ACS Catal.* 5, **2015**, 4345-4352.
- [78] J. A. Melero, L. F. Bautista, J. Iglesias, G. Morales, R. Sánchez-Vázquez, *App. Catal. B-Environ.* 145, **2014**, 197-204.
- [79] V. Calvino- Casilda, M. Olejniczak, R.M. Martín-Aranda, M. Ziolk, *Micropor. Mesopor. Mat.* 224, **2016**, 201-207.
- [80] S. Sumiya, Y. Oumi, M. Sadakane, T. Sano, *Appl. Catal. A: Chem.* 365, **2009**, 261-267.
- [81] L. A. Rodrigues, M. L. C. P. da Silva, *J. Non-Cryst. Solids* 356, **2010**, 125-128.
- [82] O. F. Lopes, V. R. de Mendonça, F. B. F. Silva, E. C. Paris, C. Ribeiro, *Quim. Nova*, 38, **2015**, 106-117.

- [83] M. Nemanashi, R. Meijboom, *Cat. Comm.* 83, **2016**, 53-57.
- [84] E. R. Leite, C. Villa, J. B. E. Longo, *J. Phys. Chem. B* 110, **2006**, 18088-18090.
- [88] S. K. Pradhan, T. Chakraborty, S. P. Sen Gupta, C. Suryanarayana, A. Frefer, F. H. Froes, *Nano. Mat.* 5, 1, **1995**, 53-61.
- [89] N. R. Shiju, V. V. Gulians, *App. Catal. A: Chem.* 356, **2009**, 1-17.
- [90] N. Uekawa, T. Kudo, F. Mori, Y. J. Wu, *J. Colloid. Interf. Sci.* 264, **2003**, 378-384.
- [91] O. F. Lopes, E. C. Paris, C. Ribeiro, *App. Catal. B: Env.* 144, **2014**, 800-808.
- [92] Y. H. Tan, M. O. Abdullah, C. Nolasco-Hipolito, Y. H. Taufiq-Yap, *App. Energy*, 160, **2015**, 58-70.
- [93] B. Gurunathan, A. Ravi, *Biores. Technol.* 188, **2015**, 124-127.
- [94] Y. Watanabe, Y. Shimida, A. Sugihara, O. Tominaga, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 78, **2001**, 703-707.
- [95] F. Liu, A. Zheng, I. Noshadi, F. Xiao, *App. Catal. B: Env.* 136-137, **2013**, 193-201.
- [96] K. Wilson, C. Hardacre, A. F. Lee, J. M. Montero, L. Shellard, *Green Chem.* 10, **2008**, 654-659.
- [97] J. M. R. Gallo, H. O. Pastore, U. Schuchardt, *J. Non-Cryst. Solids* 354, **2008**, 1648-1653.
- [98] C. García-Sancho, R. Moreno-Tost, J. M. Mérida-Robles, J. Santamaría-González, A. Jiménez-López, P. Maireles-Torres, *App. Catal. B-Environ.* 108-109, **2011**, 161-167.
- [99] V. C. dos Santos, A. F. Lee, K. Wilson, *Appl. Catal. B: Environ.* 162, **2015**, 75-84.
- [100] A. C. C. Bacilla, M. R. de Freitas, A. Bail, V. C. dos Santos, N. Nagata, A. Silva, L. Marçal, K. J. Ciuffi, S. Nakagaki, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2016**, *in press*.
- [101] E. Paiva, S. Sterchele, M. L. Corazza, D. Y. Murzin, F. Wypych, T. Salmi, *Fuel*, 153, **2015**, 445-454.
- [102] C. S. Cordeiro, G. Arizaga, L. P. Ramos, F. Wypych, *Catal. Comm.* 9, **2008**, 2140-2143.
- [103] O. S. Ayanda, F. A. Adekola, *JMMCE*, 10, **2011**, 245-256.
- [104] F. W. Clark, *Science*, 39, **1914**, 139-140.
- [105] R. M. F. de Sousa, L. E. Fernandes, W. Guerra, *QNEsc*, 35, **2013**, 68-69.
- [106] I. Nowak, M. Ziolk, *Chem. Rev.* 99, **1999**, 3603-3624.

- [107] F. A. Cotton, G. Wilkinson, Química Inorgânica, tradução de Horácio Macedo, Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1978.
- [108] Brasil. Departamento Nacional de Produção Mineral. Sumário Mineral. **2014**. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/sumario-mineral-2014> Acesso em 31/05/2016.
- [109] K. Tanabe, S. Okazaki, Appl. Catal. A: Chem. 133, **1995**, 191-218.
- [110] K. Tanabe, Catal.Today 78, **2003**, 65-77.
- [111] D. A. G. Aranda, J.A. Gonçalves, J.S. Peres, A. L. D. Ramos, C. A. R. de Melo Jr, O. A. C. Antunes, N. C. Furtado, C. A. Taft, J. Phys. Org. Chem. 22, **2009**, 709-716.
- [112] M. I. de Sairre, É. S. Bronze-Uhle, P. M. Donate, Tetrahedron Lett., 46, **2005**, 2705-2708.
- [113] Z. H. Chen, T. Iizuka, K. Tanabe, Chem. Lett. 7, **1984**, 1085-1088.
- [114] V.S. Braga, I. C.L. Barros, F. A. C. Garcia, S. C.L. Dias, J. A. Dias, Catal. Today, 133-135, **2008**, 106-112.
- [115] K. Srilatha, N. Lingaiah, B. L. A. Prabhavathi Devi, R. B. N. Prasad, S. Venkateswar, P. S. S. Prasad, Appl. Catal. A: Chem. 365, **2009**, 28-33.
- [116] K. Nakajima, Y. Baba, R. Noma, M. Kitano, J. N. Kondo, S. Hayaashi, M. Hara, J. Amer. Chem. Soc. 133, **2011**, 4224-4227.
- [117] H.-J. Chae, T.-W. Kim, Y.-K. Moon, H.-K. Kim, K.-E. Jeong, C.-U Kim, S.-Y. Jeong, Appl. Catal. B: Environ. 150-151, **2014**, 596-604.
- [118] I. H. Rukunudin, P.J. White, C.J. Bernb, T.B. Bailey, J. Am. Oil Chem. Soc. 75, **1998**, 563-568.
- [119] J. L. G. Fierro, Metal oxide: chemistry and applications, 1^a ed., USA: Taylor & Francis Group, **2006**.
- [120] K. Tanabe, T. Ushikubo, T. Iizuka, H. Hattori, Catal.Today 16, **1993**, 291-295.
- [121] M. Ziolk, P. Decyk, I. Sobczak, M. Trejda, J. Florek, H. Golinska. W. Klimas, A. Wojtaszek, Appl. Catal. A: Chem. 391, **2011**, 194-204.
- [122] V. G. Teixeira, F. M. B. Coutinho, A. S. Gomes, Quim. Nova, 24, **2001**, 808-818.
- [123] S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 62, **1940**, 1723-1732.
- [124] V. C. dos Santos, Tese (Doutorado em Química Inorgânica) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, PR, **2014**. 216 f.

- [125] D.C. Tranca, A. Wojtaszek-Gurdak, M. Ziolek, F. Tielens, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17, **2015**, 22402-22411.
- [126] J. M. R. Gallo, H. O. Pastore, U. Schuchardt, *J. Catal.* 243, **2006**, 57-63.
- [127] H. T. Kreissl, K. Nakagawa, Y. Peng, Y. Koito, J. Zheng, S. C. E. Tsang, *J. Catal.* 338, **2016**, 329-339.
- [128] M. S. P. Francisco, Y. Gushikem, *J. Mater Chem.* 12, **2002**, 2552-2558.
- [129] E. B. Pereira, M. M. Pereira, Y. L. Lam, C. A. C. Perez, M. Schmal, *Appl. Catal. A: Chem.* 197, **2000**, 99-106]
- [130] S. M. Maurer, D. Ng, E. I. Ko, *Catal. Today* 16, **1993**, 319-331.
- [131] M. Ziolek, I. Sobczak, A. Lewandowska, I. Nowak, P. Decyk, M. Renn, B. Jankowska, *Catal. Today* 70, **2001**, 169-181.
- [132] M. Ristié, S. Popovic, S. Musié, *Mater. Lett.* 58, **2004**, 2658-2663.
- [133] V. S. Braga, J. A. Dias, S. C. L. Dias, J. L. de Macedo, *Chem. Mater.* 15, **2005**, 690-695.
- [134] M. Trejda, A. Tuel, J. Kujawa, B. Kilos, M. Ziolek, *Micropor. Mesopor. Mat.* 110, **2008**, 271-278.
- [135] M. Schmal. *Catálise Heterogênea*. São Paulo: Synergia Editora, **2011**.
- [136] V. V. Autchin, I. E. Kalabin, V. G. Kesler, N. V. Pervukhina, *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.* 142, **2005**, 129-134.
- [137] A. Dacca, G. Gemme, L. Mattera, R. Parodi, *Appl. Surf. Sci.* 126, **1998**, 219-230.
- [138] K. Nakamoto. *Infrared and Raman Spectra of inorganic and coordination compounds*, New York: John Wiley & Sons, **1978**.
- [139] A. G. S. Prado, E. A. Faria, P. M. Padilha. *Quim. Nova* 28, 3, **2005**, 544-547.
- [140] P. W. Atkins, D. F. Shriver, *Química Inorgânica*, 4^a ed., Porto Alegre: Bookman, **2001**.
- [141] E.A. Paukshtis, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 130, **2000**, 3221-3226.
- [142] D. M. A. Melo, J. A. C. Ruiz, E. V. Sobrinho, A. E. Martinelli, L. B. Zinner, *J. Solid State Chem.* 171, **2003**, 217-220.
- [143] G. Ramis, G. Busca, *J. Mol. Struct.* 193, **1989**, 93-100.
- [144] J. M. Guil, J. E. Herrero, R. Paniego, *J. Colloid Interface Sci.* 102, **1984**, 111-120.

- [145] D. M. A. Melo, J. A. C. Ruiz, E. V. Sobrinho, M. Schmall, *Microporous Mesoporous Mater.* 38, **2000**, 345-349.
- [146] K. Tanabe, T. Sumiyoshi, K. Shibata, T. Kiyoura, J. Kitagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 47, **1974**, 1064-1066.
- [147] J. Jehng, A. M. Turek, I. E. Wachs, *Appl. Catal. A: Chem.* 83, **1992**, 179-200.
- [148] R. Turco, A. Aronne, P. Carniti, A. Gervasini, L. Minieri, P. Pernice, R. Tesser, R. Vitiello, M. di Serio, *Catal. Today* 254, **2015**, 99-103.
- [149] V. Brahmkhatri, A. Patel, *Fuel* 102, **2012**, 72-77.
- [150] A. Alegría, J. Cuellar, *Appl. Catal. B: Environ.* 179, **2015**, 530-541.
- [151] P. Gupta, S. Paul, *Catalysis Today* 236, **2014**, 153-170
- [152] X. Gao, I. E. Wachs, M. S. Wong, J. Y. Ying, *J. Catal.* 203, **2001**, 18-24.
- [153] C. Nico, T. Monteiro, M.P.F. Graça, *Prog. Mater. Sci.* 80, **2016**, 1-37.
- [154] M. Ristić, S. Popović, S. Musić, *Mater. Lett.* 58, **2004**, 2658-2663.
- [155] M.P. F. Graça, A. Meireles, C. Nico, M.A. Valente, *J. Alloy Comp.* 553, **2013**, 177-182.
- [156] J.N. Kondo, K. Domen, *Chem. Mater.* 20, **2008**, 835-847.
- [157] D.C. Tranca, A. Wojtaszek-Gurdak, M. Ziolek, F. Tielens, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17, **2015**, 22402-22411.
- [158] S.S. Rossatto, P. T. Sotomayor, L.T. Kubota, Y. Gushikem, *Electrochim. Acta*, 47, **2002**, 4451-4458.
- [159] B. Kilos, A. Tuel, M. Ziolek, J.C. Volta, *Catal. Today* 118, **2006**, 416-424.
- [160] B. Kilos, I. Nowak, A. Tuel, M. Ziolek, J.C. Volta, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 158, **2005**, 1461-1468.
- [161] M. Ziolek, I. Sobczak, I. Nowak, P. Decyk, B. Janloska, *Catal. Tod.* 70, **2001**, 169-181.
- [162] R. Palcheva, L. Kaluža, L. Dimitrov, G. Tyuliev, G. Avdeev, K. Jirátová, A. Spojakina, *Appl. Catal. A: Chem.* 520, **2016**, 24-34.
- [163] C. García-Sancho, J. A. Cecilia, A. Moreno-Ruiz, J. M. Mérida-Robles, J. Santamaría-Gonzales, R. Moreno-Tost, P. Maireles-Torres, *Appl. Catal. B: Environ.* 179, **2015**, 139-149.
- [164] L. V. Little, A. V. Kiselev, V. I. Lygin. *Infrared Spectra of Adsorbed Species*, Academic Press, New York, **1965**.
- [165] M.L. Marin, G.L. Hallett-Tapley, S. Impellizzeri, C. Fasciani, S. Simoncelli, J.C. Netto-Ferreiraad, J. C. Scaiano, *Catal. Sci. Technol.* 4, **2014**, 3044-3052.

- [166] T. Iizuka, K. Ogasawara, K. Tanabe, Bull. Chem. Soc. Jpn. 56, **1983**, 2927-2931.
- [167] S. K. Pradhan, T. Chakraborty, S. P. Sen Gupta, C. Suryanarayana, A. Freyer, F. H. Froes, Nano. Mat. 5, 1, **1995**, 53-61.
- [168] N. R. Shiju, V. V. Gulians, App. Catal. A: Chem. 356, **2009**, 1-17.
- [169] W. Shi, S. Song, H. Zhang, Chem. Soc. Rev. 42, **2013**, 5714-5743.
- [170] C. C. Rezende, J. L. Neto, C. A. Silva, V. M. Lima, M. C. Pereira, Catal. Commun. 26, **2012**, 209-213.
- [171] O. F. Lopes, E. C. Paris, C. Ribeiro, Appl. Catal. B: Environ. 144, **2014**, 800-808.
- [172] J. Liu, D. Xue, K. Li, Nano. Lett. 6, **2011**, 1-8.
- [173] K. V. R. Chary, C. P. Kumar, A. Murali, A. Tripathi, A. Clearfield, J. Mol. Catal. A: Chem. 216, **2004**, 139-146.
- [174] R. Wojcieszak, A. Jasik, S. Montoverdi, M. Ziolek, M. M. Bettahar, J. Mol. Catal. A: Chem. 256, **2006**, 225-233.
- [175] R. Wojcieszak, A. Jasik, S. Montoverdi, M. Ziolek, M. M. Bettahar, J. Mol. Catal. A: Chem. 242, **2005**, 81-90.
- [176] T. Sreethawong, S. Nagamsilapasathian, S. Yoshikawa, Mat. Lett. 78, **2012**, 135-138.
- [177] L. A. Rodrigues, M. L. C. P. da Silva, J. Non-Cryst. Solids 356, **2010**, 125-128.

Anexo 1

Isotermas de adsorção: são curvas que indicam a forma como o adsorvente irá efetivamente adsorver o soluto. As principais isotermas de adsorção podem ser observadas na Figura 1, abaixo.

Isoterma do tipo I - os poros, nesse caso, excedem pouco o diâmetro molecular do adsorvente, podendo ser limitada a poucas camadas moleculares. Essa isoterma é típica de materiais microporosos.

Isoterma do tipo II e IV – dentre as medidas de adsorção são as isotermas mais comuns, são típicas para materiais mesoporosos (2-50 nm) e macroporosos (acima de 50 nm). Observa-se na isoterma do tipo IV que o ponto de inflexão corresponde à saturação da monocamada, ou seja, a primeira camada é adsorvida, cobrindo toda a superfície do material.

Isoterma do tipo III e V – essas isotermas estão relacionadas à interações muito fracas em sistemas contendo macroporos e mesoporos.

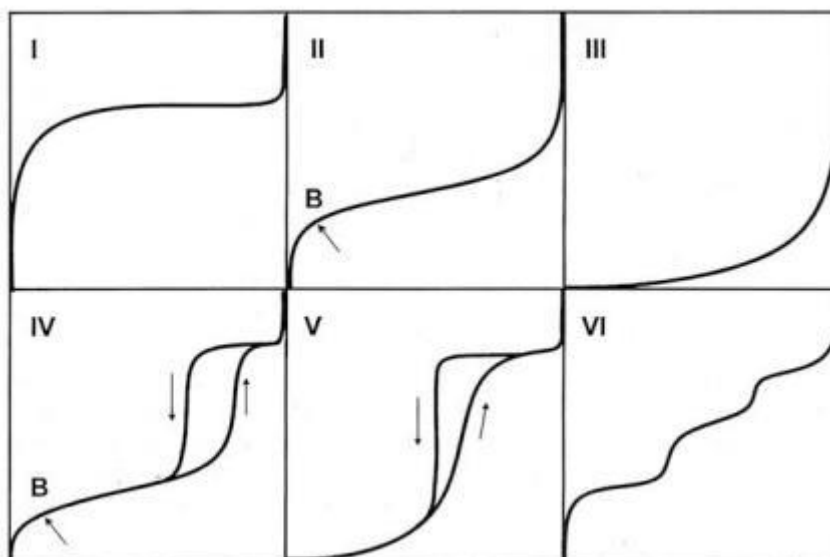


Figura 1. Tipos de isotermas de adsorção.